

Sorptions- und transient kinetische Experimente bei der heterogen katalysierten Partialoxidation ungesättigter Aldehyde

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt



zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Ingenieur Harald Böhnke

aus Aschaffenburg

Berichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. J. Gaube
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. rer. nat. J.W. Buchler
Tag der Einreichung:	15. November 1999
Tag der mündlichen Prüfung:	10. Januar 2000

Darmstadt 2000

D 17

Danksagung

Diese Arbeit wurde in der Zeit vom 01.04.1997 bis zum 12.11.1999 am Institut für Chemische Technologie der Technischen Universität Darmstadt unter Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. J. Gaube durchgeführt.

Viele Menschen trugen zum Gelingen dieser Arbeit bei. Für Ihre Hilfsbereitschaft in fachlichen und persönlichen Bereichen sei Ihnen mein herzlicher Dank ausgesprochen.

Mein besonderer Dank gilt in diesem Zusammenhang:

Herrn Prof. Dr.-Ing. J. Gaube für die sehr gute Betreuung und die stete Diskussionsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Vogel sowie meinen Kollegen an der TU-Darmstadt, Dipl.-Ing. J.C. Petzoldt, Dipl.-Ing. M. Fehlings, Dipl.-Ing. K. Krauß und Dipl.-Ing. N. Wuchter für die enge Zusammenarbeit und die fruchtbaren Diskussionen.

den Herren Prof. Dr. H. Hibst, Dr. A. Tenten, Dr. F. Rosowski und Frau Dr. S. Unverricht für die Präparation der Katalysatoren bei der BASF und die gute Projektzusammenarbeit.

den Herren Prof. Dr. R. Schlögl, Dr. G. Mestl und Dipl.-Chem. M. Dieterle am FHI Berlin für deren Unterstützung und Mitarbeit innerhalb des Projekts.

Herrn Dipl.-Ing. A. Drochner für seine unermüdliche Diskussionsbereitschaft auch in fortgeschrittenen Stunden.

Herrn Dipl.-Ing. W. David und allen Mitarbeitern des technischen Bereichs für Ihre Unterstützung in praktischen Fragestellungen.

dem Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie für die finanzielle Unterstützung.

Mein besonderer Dank gilt all denen, die mir während dieser Zeit persönlich nahestanden und mich stets unterstützten: genannt seien hier insbesondere Eva Wagner und meine Eltern.

INHALTSVERZEICHNIS

1 EINLEITUNG	1
1.1 Aufgabenstellung	1
1.2 Einführung	2
1.2.1 Technische Herstellung von Acrylsäure und Methacrylsäure.....	2
1.3 Literaturübersicht	4
1.3.1 Mischoxidkatalysatoren für die Selektivoxidation von Acrolein	5
1.3.2 Heteropolysäure-Katalysatoren	10
1.3.3 Sorptions- und Reaktionsstudien bei der Aldehyd-Umsetzung an Mischoxid-Katalysatoren	11
1.3.4 Zusammenfassung.....	19
 2 APPARATUR	 21
2.1 Meßmethodik	21
2.2 Beschreibung der Apparatur	24
2.2.1 Gasversorgung/ Verdampferkammern	27
2.2.2 Vakuumpumpen	28
2.2.3 Dosiergefäß/ Druckmessung/ Ofen.....	28
2.2.4 Adsorptions-/ Reaktionszelle	29
2.2.5 Hochtemperaturventile	31
2.2.6 Probenahme.....	32
2.2.7 Gaschromatograph/ Probenaufgabe	35
2.2.8 Massenspektrometer	38

2.3 Versuchsauswertung	41
2.4 Test des Systems	47
2.5 Zusammenfassung.....	49
3 ERGEBNISSE DER EXPERIMENTE	51
3.1 Verwendete Katalysatoren	52
3.2 Sorptionsverhalten der Reaktanden	55
3.2.1 Edukt-Adsorption an Mischoxid und HPA-Katalysatoren	56
3.2.2 Produkt-Adsorption an Mischoxid und HPA-Katalysatoren.....	60
3.2.3 Adsorption von Wasser am Mischoxid als Funktion des Reduktionsgrades ..	67
3.2.4 Vergleichende Methacrylsäure-Adsorption an verschiedenen Mischoxid-Katalysatoren	69
3.3 Bestimmung des Reduktionsvermögens der Edukte/ Produkte gegenüber dem Katalysator	71
3.3.1 Mischoxid-Katalysator	71
3.3.2 HPA-Kontakt	77
3.4 Mechanistische Versuche der Edukt-Umsetzung unter Berücksichtigung der Katalysatorbelegung	79
3.4.1 Acrolein-Umsetzung	80
3.4.2 Methacrolein-Umsetzung.....	84
3.5 Katalysator-Reoxidation	87
3.5.1 Evaluierung der Reoxidationsexperimente.....	88
3.5.2 Vergleich der Reoxidationseigenschaften verschiedener Katalysatoren	95
3.5.3 Untersuchung der Reoxidationskinetik am Mischoxid	103
3.5.4 Bestimmung des Katalysator-Reduktionsgrades von Ausbauproben	113

4 DISKUSSION 119

4.1 Unterschiede bei der Umsetzung von Acrolein und Methacrolein am Mischoxid 120

4.1.1 Edukt-Sorption..... 120

4.1.2 Größe und Aktivität der Edukt-Umsetzungsbereiche, Reduktion durch
das Substrat..... 1214.1.3 Vergleichende Adsorption der Säuren, Rückschlüsse auf die stationäre
Säureoxidation 123

4.2 Wesentliche Ergebnisse 125

4.3 Mögliche Ursachen der unterschiedlichen Substrataktivität, Kenntnisstand des
Reaktionsgeschehens 1264.4 Gezielte Katalysator-Modifikation zur Verbesserung der Selektivität bei der
Methacrolein-Umsetzung..... 1284.5 Mechanistische Untersuchungen bezüglich des Reoxidationsmechanismus,
Einfluß von Wasser..... 130**5 ZUSAMMENFASSUNG 135****ANHANG**

A Literaturverzeichnis.....I

B Abkürzungsverzeichnis.....VII

C Messreihen.....VIII

1 Einleitung

1.1 Aufgabenstellung

Innerhalb des BMBF-Verbundvorhabens wurde die Entwicklung eines langzeitstabilen und selektiven Katalysators für die heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure angestrebt.

Hierbei sollte von einem Katalysatorscreening abgesehen werden. Vielmehr war es das Ziel, das bei der Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure großtechnisch verwendete Mo-V-W-Oxid für die Umsetzung von Methacrolein zu optimieren.

Mit diesem Mischoxid ist eine hochselektive Acrolein-Oxidation unter befriedigender Katalysatorstandzeit möglich (Ausbeute bzgl. Acrylsäure ~ 95 %, [BASF 1980]). Hingegen verläuft die Oxidation des Homologen Methacroleins an Mischoxidsystemen trotz zahlreicher Variation nur sehr unselektiv (Ausbeute bzgl. Methacrylsäure < 30 %, [Shimizu 1985], [Misono, 1990]). Die Methacrolein-Oxidation wird deshalb in der Technik ausschließlich an Heteropolysäure-Kontakten (HPA) durchgeführt. Die Verwendung eines geeigneten Mischoxid-Katalysators für die Methacrolein-Umsetzung ist jedoch aufgrund der ungenügenden Langzeitstabilität der HPA-Kontakte ökonomisch äußerst interessant [Ilkenhans 1995].

Die Vorgehensweise zum Erreichen des Projektziels bestand darin, durch das Zusammenwirken von stationären und instationären kinetischen Messungen sowie durch in-situ-Spektroskopie die Ursachen aufzuklären, welche das unterschiedliche Reaktionsverhalten der Substrate Acrolein und Methacrolein am Mischoxid begründen. Mit diesem Wissen können die Katalysatoreigenschaften gezielt für die Methacrolein-Oxidation optimiert werden (rational catalyst design).

Vor allem das Sorptionsverhalten gegenüber den Reaktanden sowie das Redoxverhalten bestimmt entscheidend die Aktivität und Selektivität des Katalysators bei der Edukt-

Umsetzung. Die detaillierte Charakterisierung dieser Katalysatoreigenschaften unter Reaktionsbedingungen, die vergleichbar zum industriellen Prozeß sind, sowie der Aufbau der dafür notwendigen Apparatur wurden innerhalb dieser Arbeit durchgeführt.

1.2 Einführung

1.2.1 Technische Herstellung von Acrylsäure und Methacrylsäure

1.2.1.1 Acrylsäure

Acrylsäure findet als reaktives Zwischenprodukt breite Verwendung in der chemischen Industrie. Die Weltjahresproduktion liegt bei etwa 2 Millionen Tonnen [Weissermel 1997]. Hauptverwendungen sind die Erzeugung von Acrylestern und die Herstellung von Superabsorbern aus Polyacrylsäure [Nojiri 1995].

Die moderne industrielle Herstellung von Acrylsäure erfolgt größtenteils durch zweistufige, heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propen. Bereits 1995 lag die Weltjahresproduktion von Acrylsäure nach diesem Prozeß bei 1,84 Millionen Tonnen [Nojiri 1995].

Propen wird in Anwesenheit von Wasserdampf und Luft zunächst an einem Bi-Mo-Oxid bei 330 – 370 °C und 1 – 2 bar zu Acrolein oxidiert. Die exotherme Reaktion ($\Delta H = -368$ kJ/mol) wird im Festbett-Rohrbündelreaktor mit bis zu 22.000 Einzelrohren pro Reaktor (\varnothing 15-25 mm) durchgeführt. Im zweiten Schritt wird das Acrolein an Mo-V-Oxiden bei 260 bis 300 °C zu Acrylsäure umgesetzt ($\Delta H = -266$ kJ/mol). Die zweistufige Reaktionsführung ist aufgrund der Vereinfachung der Temperaturführung und der besseren Optimierbarkeit der Katalysatoren hinsichtlich ihrer Selektivität und ihrem Standzeit-

verhalten einer einstufigen Reaktionsführung überlegen. Insgesamt wird in diesem Prozeß eine Gesamtselektivität von über 90 % erreicht.

Am Reaktorausgang wird das Reaktionsgas abgekühlt und die Acrylsäure in Wasser absorbiert. Die Acrylsäure wird durch Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel vom Wasser abgetrennt und destillativ gereinigt. In einem neueren Verfahren der BASF wird die Acrylsäure durch organische Lösungsmittel mit Siedepunkten über 160 °C aus dem Reaktionsgas absorbiert [BASF 1974]. Dadurch kondensiert der Wasserdampf nicht in der Absorptionskolonne und Energie wird in der nachfolgenden Destillation gespart.

In Zukunft wird damit gerechnet, daß die zweistufige Propenoxidation gegenüber älteren Verfahren wie z.B. dem Reppe Prozeß (hydratisierende Carbonylierung von Ethin) weiter an Bedeutung gewinnt. Zusätzlich wird die Verwendung von Propan als Ausgangsprodukt diskutiert [Lerou 1998], die aufgrund zunehmender Propen-Verknappung ökonomisch interessant wird.

1.2.1.2 Methacrylsäure

Methacrylsäure findet begrenzte Anwendung als Verdickungs- und Dispersionsmittel. Hauptsächlich wird sie jedoch in Form von Polymethacrylaten verwendet, dessen bekanntester Vertreter das Polymethylmethacrylat (PMMA) ist. Die Weltjahreskapazität vom PMMA liegt bei über 2,2 Millionen Tonnen.

Methacrylsäure bzw. ihr Methylester wird derzeit über verschiedene Syntheserouten technisch hergestellt.

Vor allem in der USA erfolgt die Darstellung über das Acetoncyanhydrin-Verfahren, das bereits 1930 von Röhm&Haas entwickelt wurde. Die Entstehung des Abfallproduktes Ammoniumhydrogensulfat, lange Zeit ein Problem bei diesem Verfahren, kann in modernen Prozessen inzwischen vermieden werden [Weissermel 1997].

Neuere Syntheseverfahren gehen von Isobuten (C₄-Schnitt des Steamcrackers), Isobutyraldehyd (Nebenprodukt der Propen-Hydroformylierung) und von Propionaldehyd (erhalten durch Ethen-Hydroformylierung) aus.

Die BASF AG produziert Methacrylsäure und Methylmethacrylat auf der Basis von Ethen und Synthesegas. In einer Oxosynthese wird Ethen zu Propionaldehyd umgesetzt, welcher mit Formaldehyd zu Methacrolein kondensiert wird. Dieses wird im darauffolgenden Schritt an einer Heteropolyverbindung zu Methacrylsäure oxidiert [BASF 1983, 1985]. Die Ausbeute an Methacrylsäure bezogen auf Ethylen beträgt 82 %, die Kapazität der Anlage liegt bei etwa 40.000 Jahrestonnen. Dringender Verbesserung bedarf bei diesem Prozeß der eingesetzte Katalysator. Die Heteropolysäure-Katalysatoren besitzen aufgrund ihrer thermischen Instabilität eine unbefriedigende Standzeit. Die Erforschung alternativer Katalysatorkonzepte für diese Umsetzung ist aufgrund des hohen Optimierungspotentials dringend angezeigt.

1.3 Literaturübersicht

Grundlegende Voraussetzungen eines selektiven Oxidationskatalysators

Generell bestimmen die Adsorptionseigenschaften gegenüber dem Edukt, das Desorptionsverhalten gegenüber dem Produkt und die Sauerstoffaktivität des Katalysators entscheidend dessen Fähigkeit, ein Substrat selektiv zu oxidieren.

Das Sorptionsverhalten ist durch die Azidität bzw. Basizität des Katalysators beeinflussbar und muß für das jeweilige Substrat optimiert werden. Zahlreiche Untersuchungen haben bewiesen, daß eine mittelstarke Edukt-Adsorption für eine selektive Umsetzung günstig ist. Diese Adsorption führt zu einer ausreichenden Schwächung, d.h. zur Aktivierung der für die Oxidation des Substrats zu spaltenden Bindung. Bei zu schwacher Adsorption ist eine hinreichende Aktivierung nicht möglich. Eine zu starke Edukt- bzw. Produkt-Adsorption muß ebenfalls vermieden werden, da sehr fest gebundene Adsorbate meist nur unter Totaloxidation vom Katalysator freigesetzt werden können [Andrushkevich 1997].

Die Sauerstoffaktivität des Katalysators wird durch die Metall-Sauerstoff-Bindungsstärke und der lokalen Anordnung zum Substrat bestimmt. Wiederum ist eine mittlere Sauerstoff-Bindungsenergie für eine selektive Umsetzung günstig. Eine starke Bindung führt zu mangelnder Aktivität, eine schwache Bindung verursacht aufgrund hoher Sauerstoffbeweglichkeit eine unselektive Oxidation des Substrats. Bei der selektiven Oxidation von ungesättigten Aldehyden folgte Moro-oka aufgrund zahlreicher Untersuchungen, daß nur Oxidationskatalysatoren, die Sauerstoff geringer Elektronegativität (nach Pauling) enthalten, zu hohen Selektivitäten führen. Katalysatoren mit Sauerstoff hoher Elektronegativität bewirken unter elektrophiler Spaltung der olefinischen Bindung verstärkt eine Totaloxidation des Edukts [Moro-oka 1998].

Diese Grundlagen müssen stets bei einer gezielten Katalysator-Modifikation beachtet werden.

1.3.1 Mischoxidkatalysatoren für die Selektivoxidation von Acrolein

Mischoxid-Katalysatoren für die Oxidation von Acrolein

Ziel des Projekts war die Übertragung der an Multikomponent-Mischoxiden katalysierten Acroleinoxidation auf das Edukt Methacrolein. Deshalb wurde für die Variation der Katalysatorzusammensetzung die Aktivphase des bei der Acrolein-Umsetzung verwendeten Katalysators, $\text{Mo}_{0.71}\text{V}_{0.21}\text{W}_{0.08}\text{O}_x$, zugrunde gelegt [Recknagel 1994, Breiter 1996, Hibst 1997].

Die hohe Selektivität ähnlicher Mo-V-Oxide bei der Acroleinumsetzung ist seit über 30 Jahren bekannt [Kitahara 1976], jedoch ist die Struktur und Wirkungsweise der aktiven Phase bis heute strittig.

Generell ist jedoch eine hohe Aktivität und Selektivität des Katalysators mit dem Vorliegen von Vanadium in der Oxidationsstufe +4 sowie mit einer hohen intrinsischen Fehlordnung (fehlgeordnete Schichtstrukturen, amorphe Bereiche) verknüpft. Diese Eigenschaften des Katalysators prägen sich je nach vorgelegtem Mo/V-Verhältnis und den Kalzinationsbedingungen des Precursors unterschiedlich stark aus.

Bei der Präparation wird aus wäßrigen Lösungen verschiedener Vanadate und Molybdate ein Precursor ausgefällt, der nach Trocknung kalziniert wird [Tichy 1983]. Die katalytisch aktive Phase entsteht bei der Kalzinierung durch die Zersetzung der vorher gebildeten, röntgenamorphen Isopolyverbindungen nur unter reduktiven Bedingungen. Diese reduktive Bildung kann sowohl durch die Zugabe von Reduktionsmitteln (Ethylendiamin, Ammoniumsalze, Oxalate) bei der Präparation des Precursors als auch durch eine Aktivierung in einer Acrolein-Reaktionsmischung erreicht werden. Anhand chemischer Analysen und physikalischer Untersuchungsmethoden (ESCA, ESR) sowie Reaktionstests [Kuznetsova 1982, Andrushkevich 1992] zeigte sich, daß die Entstehung der aktiven Struktur mit der oben beschriebenen Reduktion des Vanadiums einhergeht. Wird der Katalysator unter Ausschluß von Reduktionsmitteln unter Sauerstoff kalziniert, so entstehen je nach Mo/V-Verhältnis verschiedenartige V^{+5} -haltige Phasen, die in der Selektivoxidation nicht aktiv sind.

Zusätzlich zur Bildung der V^{+4} -haltigen Phase ist eine fehlgeordnete Struktur des Kontakts für die katalytische Aktivität essentiell [Plyazova 1990], denn diese führt zu einer hohen Mobilität von Sauerstoff [Levy 1982, DeGroot 1982, Werner 1997]. Bei der Kristallisation, die ab Temperaturen von 350 °C eintreten kann [Tichy 1997], verliert der Katalysator die Fähigkeit, unter Katalysebedingungen reversibel Sauerstoff abzugeben. Dieser Kontakt ist katalytisch nicht mehr aktiv.

1.3.1.1 Einfluß des Mo/V-Verhältnisses

In umfangreichen Arbeiten im Boreskov Katalyseinstitut, Novosibirsk, wurde der Einfluß des Mo/V-Verhältnisses auf die sich ausbildenden Phasen untersucht [Andrushkevich

1993].

Es zeigte sich, daß in einem Bereich von $\text{Mo/V} > 7/6$ und $\text{Mo/V} < 9/2$ der Katalysator bei der Acrolein-Umsetzung aktiv und selektiv ist. Die Unregelmäßigkeit in der Struktur sowie der V^{+4} -Gehalt sind bei einem Mo/V-Gehalt von 3 zu 1 maximiert. Bei kleinerem Mo-Gehalt bilden sich feste Lösungen von MoO_3 in V_2O_4 und V_6O_{13} , diese Systeme zeigen geringe Aktivität und führen zu Totaloxidationsprodukten. Größerer Mo-Gehalt führt zu festen Lösungen von V_2O_4 in MoO_3 mit ebenfalls geringer Aktivität.

1.3.1.2 Einfluß von W

Untersuchungen an $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x$ -Oxiden ($x = 0$ bis $0,5$) zeigten einen Einfluß des W-Gehalts auf die Struktur. Mit zunehmendem Wolfram-Gehalt nehmen die Scherungen in der ReO_3 -analogen Struktur ab und entsprechend der Sauerstoffgehalt zu [Magneli 1955]. Dies deutet auf eine beim Wolfram im Vergleich zum Molybdän geringer ausgeprägte Kantenverknüpfung der MO_6 -Oktaeder hin, die durch die höhere Stabilität des Wolframs in der Oxidationsstufe +6 verursacht wird. Die Rolle von Wolfram im Katalysator beschränkt sich wahrscheinlich auf den strukturgebenden Einfluß (Strukturpromotor), denn in Redoxschritten ist es selbst nicht beteiligt, wie XPS-Messungen zeigten [Gottschall 1999]. Über den Struktureinfluß bestimmt Wolfram aber die Reduzierbarkeit der anderen Metallkationen. So können die ausschließlich eckenverknüpften WO_6 -Oktaeder eine stabile Matrix schaffen, die eine Agglomeration der teilweise kantenverknüpften MoO_6 -Oktaeder über größere Bereiche verhindert [Werner 1997]. Dadurch wird eine hohe Beweglichkeit dieser Metall-Sauerstoff-Oktaeder in kleinen Bereichen erhalten. Diese Beweglichkeit ist Voraussetzung für eine hohe Redoxaktivität, da der Übergang von Ecken- zu Kantenverknüpfung und umgekehrt hier mit kleiner Aktivierungsenergie möglich ist.

Weiterhin muß bei der Variation des V- und W-Gehalts neben einem Struktureinfluß auch die Veränderung der Elektronegativität diskutiert werden. Sowohl die Oxidionen von V_2O_5 als auch von WO_3 sind weniger elektronegativer als von MoO_3 . Ein elektrophiler Angriff auf die Doppelbindung des Substrats unter dessen oxidativer Zerstörung sollte

deshalb durch die Substitution von Mo durch diese Metalle zurückgedrängt werden [Moro-oka 1998].

1.3.1.3 Struktur der aktiven Katalysatorphase

Die Struktur der unter katalytischen Bedingungen gebildeten aktiven Phase ist nach wie vor strittig.

Aufgrund des Vorliegens von V^{+4} und anhand von XRD-Untersuchungen wurde von Andrushkevich die Aktivität von Mo-V-Oxiden mit der Gegenwart einer zur Mo_4O_{11} -Struktur (ICDD, N 19-812) isotypen VMo_3O_{11} -Phase verbunden [Andrushkevich 1979]. Eine eindeutige Zuordnung dieser Phase ist jedoch aufgrund der starken Fehlordnung schwierig, auch werden die bei der Katalyse arbeitenden Redoxzentren nicht näher charakterisiert. Da die Untersuchungen an reinen Mo-V-Oxiden ohne W erfolgten, haben sie nur modellhaften Charakter für das in diesem Projekt verwendete Katalysatorsystem.

Andere Autoren ordneten der Aktivphase eine Mo_4VO_{14} -Struktur (isotyp zu Mo_5O_{14} , ICDD 31-1437) zu [Werner 1997]. Der Katalysator zeichnet sich durch ausschließlich eckenverknüfte Metalloctaeder in (010) aus, während die Basalebene (001) sehr locker gepackt ist und fünffach bipyramidal koordinierte, niedervalente Metallionen enthält (Mo^{+5} , V^{+4}). Die Redoxaktivität des Katalysators wird durch den Übergang von ecken- zu kantenverknüpften Oktaedern erklärt (Drehtürenmechanismus), der aufgrund der losen Packung nur geringer Aktivierungsenergie bedarf (siehe Abbildung 1-1). Hierbei wird Mo die aktive Rolle in den Redoxvorgängen zugeordnet, da es die Oxidationsstufe wechselt (ESR, XPS, UPS) und im Gegensatz zu V an der Oberfläche angereichert vorliegt. V^{+4} hingegen scheint unter katalysenahen Bedingungen nicht reoxidiert zu werden und ist deshalb wahrscheinlich nicht aktiv an Redoxvorgängen beteiligt [Gottschall 1999].

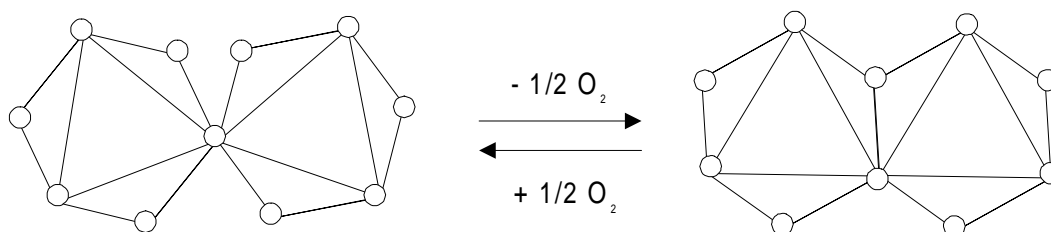


Abbildung 1-1: Drehtürenmechanismus bei Redoxvorgängen an beweglichen Metall-oktaedern

Ein weiteres Strukturmodell für die Aktivphase wurde anhand von Computersimulationen der Röntgendiffraktogramme postuliert [Hibst 1997]. Das System besteht hierbei überwiegend (ca. 70 %) aus V_2O_5 -analogen faserigen Scherstruktureinheiten mit der Zusammensetzung $\text{V}^{+4}\text{Mo}^{6+}\text{O}_5$, zusätzlich enthält das System schlecht geordnete Strukturkomponenten von orthorhombischem MoO_3 . Die Redoxaktivität des Katalysators wird durch einen Übergang der MoO_3 -analogen Struktureinheiten zur V_2O_5 -Struktur und umgekehrt erklärt, wobei die Aktivierungsenergie dieser Umwandlung aufgrund eines Reißverschlußmechanismus im Vergleich zu einer Scherung klein ist.

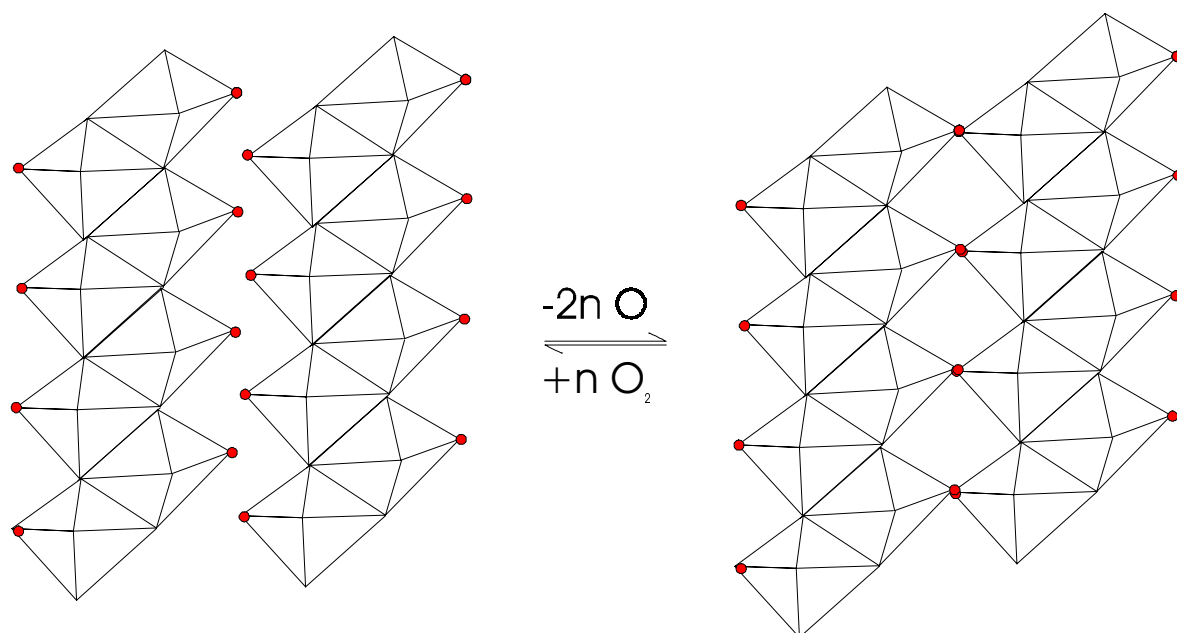


Abbildung 1-2: Sauerstoffabgabe durch Scherung unter Übergang der MoO_3 - zur V_2O_5 -Struktur und umgekehrt.

1.3.2 Heteropolysäure-Katalysatoren

Im technischen Prozeß der Methacrylsäure-Herstellung finden teilsalifizierte Heteropolysäuren der Zusammensetzung $\text{H}_{4-x}\text{Cs}_x[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$ Verwendung. Die Stabilität der HPAs nimmt hierbei mit steigendem Cs-Gehalt zu, jedoch sind die stabilen Cs_3 -Salze katalytisch kaum aktiv [Bernd 1998, Misono 1990]. Die aktive Phase des Katalysators besteht folglich nicht aus intakten Keggin-Einheiten, sondern aus Zersetzungsprodukten [Andrushkevich 1997, Ilkenhans 1995, Bernd 1998]. Die genaue Struktur und Zusammensetzung der katalytisch aktiven Phase ist derzeit noch nicht aufgeklärt. Spektroskopische Untersuchungen deuten darauf hin, daß Vanadium außerhalb der Keggin-Einheiten als Vanadyl-Kation vorliegt [Hibst 1996]. Jedoch ist unklar, ob es sich dabei um eine irreversible Strukturveränderung handelt, welche die Katalysatordeaktivierung einleitet, oder ob die Auslagerung des Vanadiums zur Ausbildung der aktiven Phase führt. Die Zersetzungsprodukte der HPA sind thermodynamisch metastabil und zerfallen wahrscheinlich durch eine Migration von Mo aus den Keggin-Einheiten in die Hohlräume des Kationenteilgitters. Die lacunaren Keggin-Anionen bilden letztendlich MoO_3 , dies führt zu einem für die Selektivoxidation inaktiven Katalysator.

Vanadium beeinflusst die Redoxeigenschaften des Katalysators. So konnte gezeigt werden, daß die Reoxidationsgeschwindigkeit des Katalysators mit zunehmendem V-Gehalt abnimmt [Akimoto 1984]. Vanadium liegt unter Katalysebedingungen hauptsächlich in der Oxidationsstufe +4 vor, wobei das V^{+4}/V^{+5} -Verhältnis mit zunehmendem V-Gehalt wahrscheinlich aufgrund der verlangsamten Reoxidationsgeschwindigkeit dieser Katalysatoren zunimmt [Hibst 1998]. Bei der stationären Methacrolein-Umsetzung bewirkt die verlangsamte Reoxidation bei V-Zusatz eine starke Herabsetzung der Folgeoxidation. Die Selektivität bzgl. Methacrylsäure erhöht sich dadurch von 63 % auf über 90 % [Deußner 1998].

Es wird angenommen, daß sich der Reaktionsmechanismus der Methacrolein- bzw. der Acrolein-Oxidation an der HPA grundlegend von entsprechender Umsetzung an einem Mischoxid unterscheidet, da nach Serwicka an einer HPA keine aktivierende Adsorption an einem Metallzentrum stattfindet [Serwicka 1987]. Die Aldehyde werden an einer HPA wahrscheinlich nach einer vorgelagerten Ausbildung eines Diols oder Esters durch anschließende Abspaltung von Wasserstoff oxidiert, analog zum Mechanismus der Aldehydoxidation durch Chromsäure [Misono 1996].

1.3.3 Sorptions- und Reaktionsstudien bei der Aldehyd-Umsetzung an Mischoxid-Katalysatoren

1.3.3.1 Acrolein-Umsetzung

Anhand von Adsorptions-, Desorptions- und Reaktionsstudien sowie spektroskopischer Messungen wurde hauptsächlich von den Arbeitsgruppen um Andrushkevich und Tichy die Vorgänge auf Mo-V-Mischoxiden bei der Eduktumsetzung näher untersucht [Andrushkevich 1993, Tichy 1997].

Detaillierte kinetische Untersuchungen wurden von Stein an Mo-V-W-Oxiden durchgeführt [Stein 1997]. Es zeigte sich, daß die Kinetik der Reaktion unter der Annahme des Mars-van Krevelen-Mechanismus gut beschrieben werden kann. Der Reaktionsablauf

wird hierbei formal in die Schritte der Edukt-Umsetzung unter Katalysator-Reduktion (a) und in die anschließend stattfindende Reoxidation der reduzierten Katalysatorbereiche (b) unterteilt [Mars 1954]:

$$\begin{aligned} \text{(a)} \quad r(S) &= k_1 p(S) \theta \\ \text{(b)} \quad r(O_2) &= k_2 p(O_2)^n (1-\theta) \end{aligned}$$

(r = Reaktionsgeschwindigkeit, S = zu oxidierende Substanz, k = Geschwindigkeitskonstante, p = Partialdruck, θ = Bedeckungsgrad des Katalysators mit Sauerstoff)

Für den stationären Zustand können unter Berücksichtigung der Stöchiometrie (pro zu oxidierendem Molekül werden β Sauerstoffmoleküle benötigt) die Geschwindigkeiten gleichgesetzt werden und es ergibt sich:

$$\text{Gleichung 1-1} \quad r = \frac{1}{\frac{1}{k_1 p(S)} + \frac{\beta}{k_2 p(O_2)^n}}$$

Es wird ersichtlich, daß r einem Grenzwert zustrebt, wenn eine der Komponenten, Sauerstoff oder zu oxidierende Substanz S , im Überschuß vorliegt.

Das Reaktionsgeschehen konnte durch ein einfaches Reaktionsnetzwerk, bestehend aus der selektiven Umsetzung sowie aus Folge- und Parallelreaktion der Reaktanden, beschrieben werden.

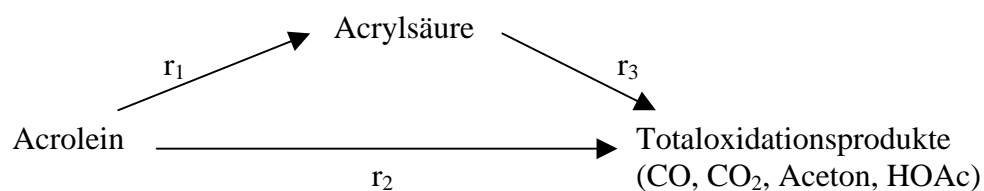


Abbildung 1-3: Reaktionsschema der Acrolein-Umsetzung am Mischoxid [Stein 1997]

Die beobachteten Abhängigkeiten zeigten, daß die selektive Oxidation des Aldehyds und die Folgeoxidation der Säure an verschiedenen Bereichen des Katalysators stattfindet. Dies ist in Abbildung 1-4 verdeutlicht.

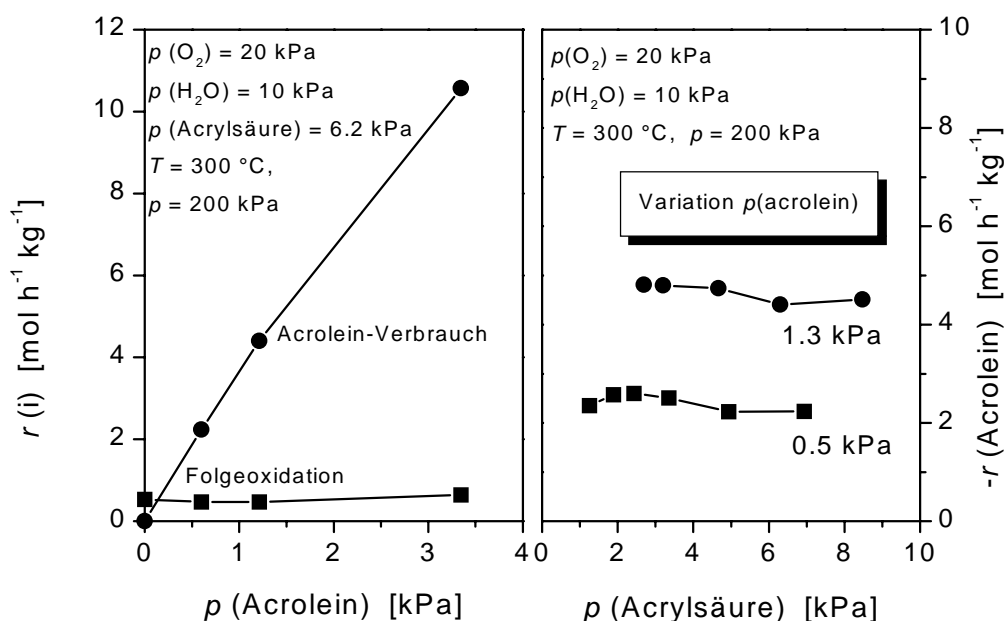


Abbildung 1-4: Unabhängigkeit der Acroleinumsetzung vom Acrylsäure-Partialdruck und umgekehrt [Stein 1997]

Im rechten Teilbild ist direkt zu erkennen, daß die Variation des Acrylsäure-Partialdrucks die Reaktionsgeschwindigkeit von Acrolein nicht beeinflusst. Die Unabhängigkeit der Acrylsäureoxidation von der Aldehydkonzentration ist im linken Teilbild ersichtlich: die Folgeoxidation findet trotz Variation der Aldehydkonzentration mit konstanter Geschwindigkeit statt. Da keine Konkurrenzadsorption an den aktiven Zentren ersichtlich ist, kann gefolgert werden, daß diese Reaktanden an verschiedenartigen Bereichen des Katalysators adsorbiert und umgesetzt werden. Gleiches gilt auch für die Umsetzung von Methacrolein und Methacrylsäure [Petzoldt 1999].

Acrolein-Adsorption, Acrylsäure-Adsorption

In Adsorptionsstudien wurde die Acrolein-Adsorption in einem Temperaturbereich von 63 bis 90 °C und die Acrylsäure-Adsorption bei 150 °C bis 175 °C untersucht und nach Langmuir ausgewertet [Tichy 1986, Popova 1982]. Es zeigte sich, daß in diesem Temperaturbereich die Anzahl der Acrylsäure-Adsorptionszentren im Vergleich zu den Acrolein-Zentren etwa 10 mal so groß ist. Die hier bestimmten Adsorptionsisothermen und deren Langmuir-Auswertung halten einer kritischen Betrachtung jedoch nicht stand. Die Isothermen steigen bei Partialdrücken von > 15 kPa noch linear an und lassen bei $p > 20$ kPa keine Sättigung erkennen. Die Gleichgewichtskonstante der dissoziativen Acrylsäure-Adsorption wird nur zu $0,16 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ angegeben, auch sind die anhand der Isothermen errechneten freien Adsorptionseenthalpien positiv. Diese Angaben müssen bei einer Chemisorption als äußerst fragwürdig eingeschätzt werden. Vielmehr muß eine Verfälschung der Isothermen durch stattfindende Polymerisation auf dem Katalysator in Betracht gezogen werden, welche Gasiun bei der volumetrischen Erfassung der Acrolein-Isotherme an Mischoxiden diskutiert [Gasiun 1987]. Des weiteren ist eine fehlerfreie Erfassung der Isothermen anhand der von Tichy verwendeten chromatographischen Meßmethode äußerst zweifelhaft.

Ein nähere Bestimmung der Acrolein- und Acrylsäure- Adsorptionszentren wurde anhand von IR-Studien versucht [Popova 1982]. Die Banden, welche der Adsorption von Acrolein zugeordnet wurden, erfahren durch Voradsorption von NO eine Veränderung. Da NO an Molybdän einen Dinitrosylkomplex ausbildet, schloß der Autor auf die Adsorption von Acrolein an Molybdän-Zentren. Bei der Säureadsorption wurden die Banden, welche das Adsorbat der Acrylsäure abbilden sollen, nicht durch eine Vorbelegung des Katalysators mit NO verändert. Dies veranlaßte die Autoren zu folgender Hypothese: da die Säure scheinbar nicht am Mo adsorbiert, kann sie nach dem Ausschlußprinzip nur am Vanadium adsorbiert sein. Die spektroskopischen Studien wurden jedoch nicht unter Reaktionsbedingungen durchgeführt, eine eindeutige Bandenzuordnung ist aufgrund der geringen Güte der Spektren nicht möglich. Die anhand dieser Untersuchung getroffene Zuordnung der Adsorptionszentren ist deshalb sehr fragwürdig.

Katalysatorbelegung unter Reaktionsbedingungen, Reaktionsmechanismus, Kinetik

Mittels IR-spektroskopischer Untersuchungen wurden von Andrushkevich et al. die auf dem Katalysator gebildeten Intermediate zugeordnet, die Katalysatorbelegung untersucht und ein Reaktionsmechanismus postuliert [Andrushkevich 1994, Tichy 1997]. Das Edukt wird hiernach zunächst koordinativ über den Carbonylsauerstoff an ein nicht gesättigtes Mo-Zentrum gebunden. Aus diesem Komplex abstrahiert ein benachbartes Sauerstoffatom ein Proton, das entstehende Anion reduziert den Katalysator und das gebildete Carbokation wird am Carbonyl-Kohlenstoffatom nucleophil angegriffen. Ein symmetrisches Acrylatanion bildet sich schnell aus, dessen Protonierung unter anschließender Produktdesorption geschwindigkeitsbestimmend ist [Erenburg 1979, Andrushkevich 1993].

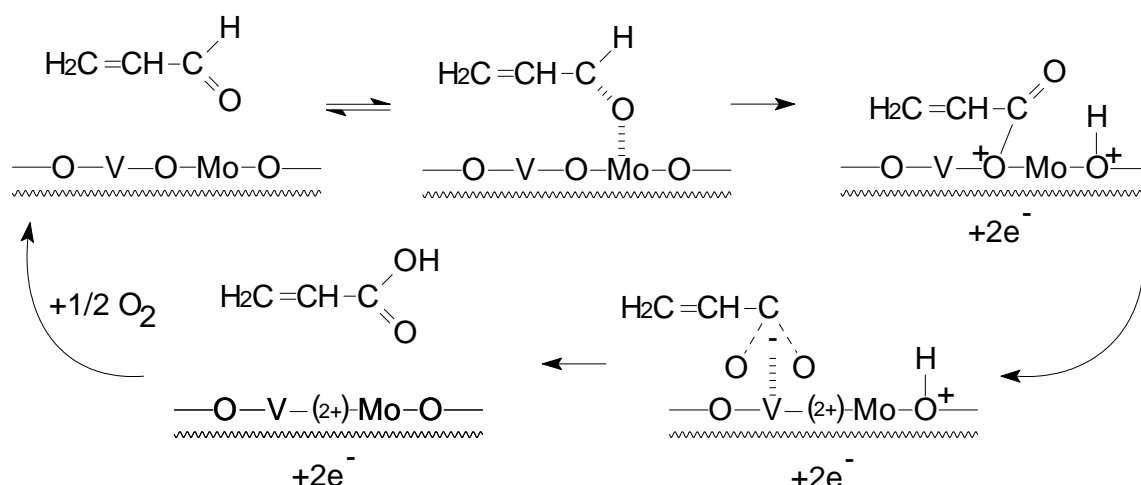


Abbildung 1-5: Reaktionsschema der Acrolein-Oxidation am Mo-V-Oxid

Dieser Reaktionsmechanismus ist aber in keiner Weise durch in-situ Beobachtung der Intermediate eindeutig belegt. Auch gibt es in der Literatur voneinander abweichende Vorstellungen über die Art der Intermediate, die zur selektiven Oxidation des Edukts führen.

So schließen Grabowski et al. im Gegensatz zu Andrushkevich, daß ein über das Carbonyl-Sauerstoffatom gebundenes Acrolein nur eine Totaloxidation des Edukts

bedingt [Grabowski 1979]. Ein über π -Wechselwirkung adsorbiertes Acrolein führt hingegen zum selektiven Oxidationsprodukt.

Während Andrushkevich et al. die Säuredesorption als geschwindigkeitsbestimmend postulierten [Andrushkevich 1997], konnte Stein zeigen, daß die Acroleinreaktion unabhängig von der Acrylsäureumsetzung stattfindet (siehe Abbildung 1-4). Dies schließt die Desorption als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt aus, da sonst eine Hemmung der Acrolein-Umsetzung bei zunehmender Säurekonzentration zu erwarten wäre. Tichy et al. fanden aufgrund kinetischer Analyse, daß die Desorption der Säure nicht geschwindigkeitsbestimmend sein kann, sondern die Reoxidation des Katalysators den langsamsten Reaktionsschritt darstellt [Tichy 1982, 1984, 1997]. Die Hypothese die Säuredesorption sei bei der Reaktion geschwindigkeitsbestimmend stellt einen Kernpunkt des von Andrushkevich postulierten Reaktionsmechanismus dar. Die gegenteiligen Ergebnisse anderer Autoren stellen deshalb diesen Mechanismus generell in Frage.

Katalysator-Reduktion durch Acrolein

In verschiedenen Arbeiten wurde die Reduktion eines Mo-V-Oxids durch das Substrat Acrolein anhand von Puls- oder TPR-Methoden untersucht [Popova 1979, Tichy 1997, Böhling 1997]. Popova zeigte, daß Acrolein unter Ausschluß von Gasphasensauerstoff mit ähnlichen Geschwindigkeiten umgesetzt wird wie unter Katalysebedingungen (d.h. in Gegenwart von Edukt und Sauerstoff). Der Katalysezyklus erfolgt schrittweise und eine getrennte Untersuchung der Teilschritte der Reaktion ist in transienten Experimenten möglich.

1.3.3.2 Methacrolein-Umsetzung

Shimizu et al. [Shimizu 1985] führten ein Katalysatorscreening auf Basis eines Mo-V-Mischoxids durch, dem verschiedene Elemente zugesetzt wurden (Mo/V = 4, Cs, Na, Mg, B, Al, Ga, Tl, Sn, P, Sb, Se, Te, La, Ti, Zr, Cr, Fe, Cu, Sm). Die höchste Selektivität wurde mit einem Te_3 -Zusatz erreicht (Selektivität $\sim 75\%$ bei einem Umsatz von 40% , $T = 280^\circ\text{C}$). Dieser Katalysator weist jedoch höchstwahrscheinlich nur eine geringe Langzeitstabilität auf, da Telluroxid unter den Reaktionsbedingungen zur Sublimation

neigt [Ullmann 1985]. Detaillierte kinetische oder mechanistische Studien der Methacrolein-Umsetzung an Mischoxiden sind in der Literatur nicht bekannt.

1.3.3.3 Reoxidationsverhalten der Mischoxide

An Bi-Mo-Katalysatoren, die bei der Propenoxidation Verwendung finden, wurden eingehende Untersuchungen der Katalysator-Reoxidation durchgeführt. Die hierbei von verschiedenen Autoren bestimmten Sauerstoffordnungen und Aktivierungsenergien sind jedoch nicht konsistent [Coulson 1992]. Grasselli und Brazdil [Grasselli 1981, Grasselli 1984, Brazdil 1980] bestimmten eine Ordnung von $\frac{1}{2}$ bzgl. Sauerstoff und eine erste Ordnung bzgl. des Katalysator-Reduktionsgrads R, die Autoren Coulson und Matsuura stellten hingegen eine Sauerstoffordnung von 1 fest [Coulson 1992, Matsuura 1971, 1972]. Die bestimmten Aktivierungsenergien nehmen mit steigendem Reduktionsgrad zu. Die Experimente sind jedoch aufgrund des verwendeten Katalysators und höherer Temperaturen ($T = 400^\circ\text{C}$) nur bedingt mit den in diesem Projekt durchgeführten Experimenten zu vergleichen.

In Reoxidationsstudien an der Matrixphase wurde bei Reduktionsgraden von $> 4\%$ eine Sauerstoffordnung von 1 bestimmt [Weimer 1997]. Eine Abhängigkeit der Reoxidationsgeschwindigkeit vom Reduktionsgrad wurde festgestellt, jedoch keine Ordnung ermittelt. Bei Reduktionsgraden $< 4\%$ stieg die Sauerstoffordnung bis auf 4 an, weiterhin war die Oxidationsgeschwindigkeit bei Reduktionsgraden kleiner $1,5\%$ scheinbar unabhängig vom Reduktionsgrad und vom Sauerstoffpartialdruck. Der Autor verwendete jedoch bei den Untersuchungen sehr hohe Ausgangsreduktionsgrade ($R \sim 10\%$), so daß die Relevanz dieser Untersuchungen für die stationäre Umsetzung eher als fragwürdig eingeschätzt werden muß.

1.3.3.4 Wasser-Einfluß

Der beschleunigende Einfluß von Wasser auf die Acrolein-Umsetzung wird durch Phasenreaktion [Saleh-Alhamed 1996, Recknagel 1994], Veränderung der Oberflächen-

azidität [Tichy 1986, Popova 1979], durch Acrylsäure-Desorption [Tichy 1976] und durch Veränderung der Katalysator-Reoxidation [Saleh-Alhamed 1996, Novakova 1976, Tichy 1986, Saleh-Alhamed 1995] erklärt. Andere Autoren vermuten eine katalytische Wirkung bei der Acrolein-Umsetzung auf dem Katalysator durch die Ausbildung eines Diols [Bettahar 1996].

In IR-Studien wurde die Erhöhung der Brönstedt-Säurezentren und die Erniedrigung von Lewis-Zentren und eine teilweise stattfindene Acrylsäure-Desorption durch Wasser-Zugabe direkt nachgewiesen. [Tichy 1986, Popova 1979]. Jedoch führt dies nur unter der Voraussetzung, daß die Säure-desorption geschwindigkeitsbestimmend ist, zu einer tatsächlichen Beschleunigung der Reaktion. Dies muß jedoch wie oben beschrieben bezweifelt werden.

Durch Markierungsexperimente wurde der Austausch des im Wasser enthaltenen Sauerstoffs mit dem Katalysator-Sauerstoff nachgewiesen [Wragg 1973, Novakova 1972, Novakova 1976, Saleh-Alhamed 1995]. Wasser, so die Hypothese, kann deshalb direkt an der Reoxidation des Katalysators beteiligt sein.

Tichy et al. bestimmten die Menge der vorliegenden V^{+4} -Zentren eines Katalysators, der zum einen unter Ausschluß und zum anderen in Gegenwart von Wasser bei 300 °C reoxidiert wurde, anhand potentiometrischer Titration mit Ce(IV) [Tichy 1986]. Da nach der Oxidation ohne Wasser ein größerer Anteil an V^{+5} bestimmt wurde, postulierte man eine durch Wasser verlangsamte Reoxidation. Dies ist jedoch nicht mit der erhöhten Acrolein-Umsetzung in Gegenwart von Wasser und der vom Autor bestimmten Katalysator-Reoxidation als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in Einklang zu bringen. In der vorgenommenen titrimetrischen Bestimmung nach Auflösung des Katalysators in H_2SO_4 und H_3PO_4 kann auch ein systematischer Fehler bei der Bestimmung des V^{+4} -Gehalts nicht ausgeschlossen werden.

Andere Autoren postulieren eine Beschleunigung der Reoxidation durch Wasser [Saleh-Alhamed 1995, Stein 1997, Petzoldt 1999], ein möglicher Mechanismus verläuft über die Spaltung eines zweikernigen Peroxokomplexes durch eine Hydroxylgruppe [Levy 1982].

Weimer konnte eine erhöhte Sauerstoff-Einbaugeschwindigkeit bei der Reoxidation eines Mischoxids unter Wasser direkt nachweisen [Weimer 1997]. Der Ausgangsreduktionsgrad der Katalysatoren wurde bei diesen Messungen jedoch nicht näher definiert.

Weiterhin wird ein Einfluß des zugesetzten Wassers auf die sich ausbildende Katalysatorphase diskutiert. Bei kinetischen Experimenten beobachteten mehrere Autoren eine lange Übergangszeit bis zum Erreichen eines stationären Zustands, wenn Wasser bei der Acrolein-Umsetzung dem Eduktfeed zugesetzt wurde [Recknagel 1994, Saleh-Alhamed 1996, Petzoldt 1999]. Dieser langsame Prozeß deutet auf eine Reformierung des Katalysators, d.h. der Ausbildung einer neuen Phase mit neuen Aktivzentren hin. In anderen Untersuchungen wurde festgestellt, daß die Kristallisation eines Mischoxid-Katalysators, die zur Desaktivierung führt, in Gegenwart von Wasser beschleunigt wird [DeGroot 1982]. Jedoch sind nach heutigem Wissensstand keine gesicherten Erkenntnisse bzgl. der unter Reaktionsbedingungen bei Wasserbehandlung entstehenden Strukturen bekannt.

1.3.4 Zusammenfassung

Trotz vielfacher Untersuchungen der Acrolein-Umsetzung auf Mischoxiden muß festgestellt werden, daß der Reaktionsmechanismus, die Form der gebildeten Intermediate und die Art der Adsorptionszentren nicht eindeutig aufgeklärt sind. Die Rückschlüsse der verschiedenen Autoren sind nicht konsistent und widersprechen zum Teil den experimentellen Beobachtungen. Viele mechanistische Untersuchungen wurden hierbei nicht unter in-situ Bedingungen durchgeführt. Deshalb sind eindeutige Aussagen bzgl. der Katalysatorbelegung unter reaktionsnahen Bedingungen nicht in der Literatur ersichtlich. Detaillierte Sorptions- und Reaktionsstudien von Methacrolein an Mischoxiden sind in der Literatur generell nicht bekannt.

Im Rahmen dieses Projekt galt es deshalb durch Experimente zu klären:

- Welche Größenausdehnung und welche Aktivität besitzen die bei der Edukt- und Folgeoxidation beteiligten Zentren? Zeigen die Substrate Acrolein und Methacrolein hier signifikante Unterschiede?
- Welche Reoxidationseigenschaften weisen die durch die Substratoxidation reduzierten Katalysatorbereiche auf?
- Wodurch bedingt Wasser eine erhöhte Edukt-Umsetzung?
- Wie unterscheiden sich die Mischoxide von den HPA-Katalysatoren in ihren Sorptions- und Redoxeigenschaften?

Diese Faktoren bestimmen durch ihr Zusammenspiel die stationäre Aktivität und Selektivität der Oxidationsreaktion am Katalysator. Eine detaillierte Untersuchung der Einflußfaktoren führt zu einem vertieften Verständnis der in stationären Experimenten beobachteten Abhängigkeiten und ermöglicht dadurch eine gezielte Optimierung des Mischoxid-Katalysators für die Methacrolein-Umsetzung.

2 Apparatur

2.1 Meßmethodik

Ziel war die Entwicklung einer Apparatur, die eine detaillierte und isolierte Untersuchung der Einflußfaktoren unter reaktionsnahen Bedingungen zuläßt, welche die Aktivität und Selektivität der Substratumsetzung entscheidend bestimmen.

Eine hohe Umsetzungsgeschwindigkeit des Substrats, r_1 , wird durch einen großen Katalysatorbereich, an dem das Substrat selektiv reagieren kann, und einer hohen TOF (turn over frequency) an diesem Bereich bedingt. Eine im Vergleich dazu geringe Umsetzungsgeschwindigkeit der Säure zu Totaloxidaionsprodukten, r_3 , d.h. ein hierbei kleiner aktiver Katalysatorbereich unter geringer TOF, führt zu einer hohen Gesamtselektivität S der Umsetzung.

$$S = \frac{r_1 - r_3}{r_1}$$

(Ein Beitrag der im Dreiecksschema erwähnten Parallelreaktion, siehe Abbildung 1-3, kann aufgrund geringer Geschwindigkeit für diese Betrachtungen vernachlässigt werden)

Entsprechend der Ausführungen von Kapitel 1.3.3.1 wird im Mars-van Krevelen-Modell zwischen der Reduktion des Katalysators durch das Substrat und der anschließenden Reoxidation der reduzierten Katalysatorbereiche unterschieden. Bei kleinem Edukt- zu Sauerstoff-Verhältnis wird die Umsetzungsgeschwindigkeit nur durch die Edukt-Konzentration limitiert. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt entsprechend einer erhöhten Adsorptionsgeschwindigkeit bzw. einer zunehmenden Adsorption bei zunehmender Substrat-Konzentration an. Die Sauerstoffaktivität ist im Vergleich zur Geschwindigkeit

der Edukt-Aktivierung hinreichend groß und zeigt keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Im Gegensatz hierzu wird bei höherem Edukt zu Sauerstoff-Verhältnis beobachtet, daß die Reaktionsgeschwindigkeit nur noch vom Partialdruck des Sauerstoffs abhängt. In diesem Bereich ist also nicht die aktivierende Adsorption des Edukts bestimmend für die Umsetzung, sondern die durch die Sauerstoffaktivität limitierte Oxidation der Edukt-Adsorbate. Die Sauerstoffaktivität kann von der bei der Oxidation des Adsorbats aktiven Sauerstoffmenge, von der Reaktivität dieses Sauerstoffs, d.h. der Geschwindigkeit seiner Übertragung auf das Adsorbat, als auch durch die Geschwindigkeit der Reoxidation der reduzierten Bereiche maßgebend beeinflußt werden.

Es gilt also, Aussagen über die Größe der an der Reaktand-Umsetzung beteiligten Bereiche, über ihre Belegung in Abhängigkeit vom Reaktand-Partialdruck und über die Redoxaktivität der Bereiche experimentell zugänglich zu machen, um eine unterschiedliche Aktivität und Selektivität verschiedener Reaktanden bzw. Katalysatoren näher zu verstehen.

Durch eine isolierte Untersuchung der am Katalysator ablaufenden Reaktionsschritte in transienten Experimenten können diese Eigenschaften näher bestimmt werden. Die ablaufenden Reaktionsschritte, die es zu charakterisieren gilt, sind Reaktand-Adsorption (Edukte sowie Produkte), oxidative Umsetzung der Adsorbate unter Katalysator-Reduktion, Desorption der Produkte und Reoxidation der reduzierten Katalysatorbereiche (siehe Abbildung 2-1).

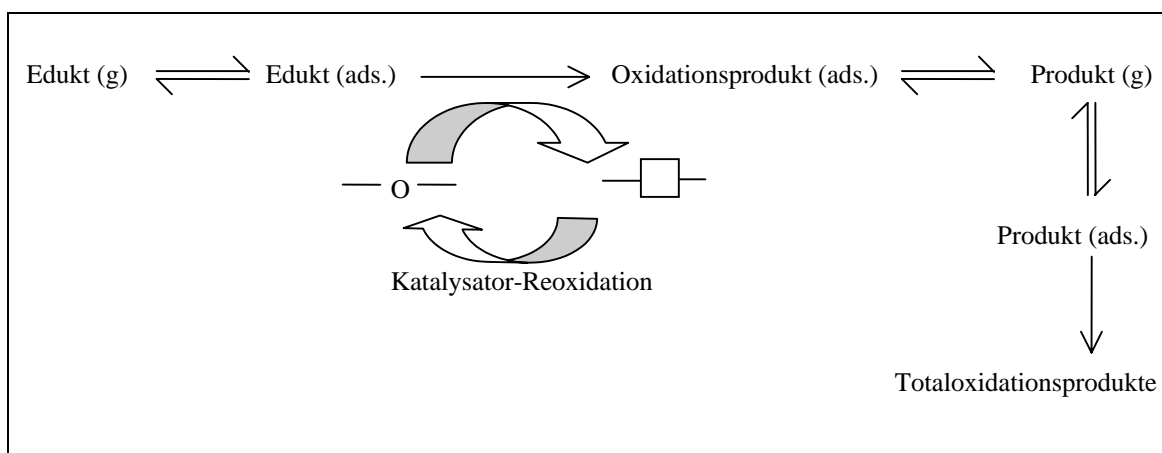


Abbildung 2-1: Schema der Mikrokinetik bei der Umsetzung der Reaktanden

Das Schema berücksichtigt, daß der Aldehyd und die Säure an verschiedenen Katalysatorbereichen aktiviert werden (vgl. Kapitel 1.3.3). Eine Konkurrenzadsorption ist dadurch ausgeschlossen und das Sorptionsverhalten der Aldehyde und der Säuren kann getrennt untersucht werden.

Eine isolierte Untersuchung des Reduktionsschritts des Katalysators sowie dessen Reoxidation ist in transienten Experimenten möglich, da der Katalysator auch unter Ausschluß von Gasphasensauerstoff beträchtliche Sauerstoffmengen für die Substrat-oxidation zur Verfügung stellen kann. Die Unterteilung dieser Reaktionsschritte im Mars-van Krevelen Modell hat also nicht nur formal Gültigkeit (vgl. Kapitel 1.3.3.1).

Die Anlage wurde entsprechend so konzipiert, daß die Sorptionseigenschaften der Reaktanden am Katalysator sowie deren transiente Umsetzung und die Reoxidation des reduzierten Katalysators erfaßbar sind. Durch verschiedene Experimentführung können Rückschlüsse auf die Größen der bei der Umsetzung dieser Stoffe beteiligten Katalysator-bereiche, auf die verfügbare Menge und Aktivität an Katalysatorsauerstoff und auf den Einfluß der Reoxidationskinetik auf das stationäre Reaktionsverhalten der Katalysatoren gewonnen werden. Die einzelnen Experimente und ihre Aussagen werden in den betreffenden Kapiteln näher erläutert.

Die Anlage erlaubt weiterhin die Messung der BET-Oberfläche der Katalysatoren. Eine mögliche Veränderung der Oberfläche durch die am Katalysator ablaufenden Reaktionen kann dadurch ohne Ausbau der Probe ermittelt werden.

Die untersuchten Sorptions- und Reaktionseigenschaften sind z.T. abhängig vom Reduktionsgrad des Katalysators, vom verwendeten Reduktionsmittel und von der Gegenwart anderer Stoffe wie z.B. Wasser. Es ist deshalb wichtig, daß diese Einflußfaktoren bei den Messungen in der hier verwendeten Apparatur gezielt eingestellt werden können.

Weiterhin erfolgt eine Auswertung der in der Sorptionsapparatur erhaltenen Meßergebnisse immer unter Einbeziehung der stationären Messungen, da die in transienten Experimenten beobachteten Abhängigkeiten nicht a priori auf die Vorgänge bei der stationären Umsetzung extrapoliert werden dürfen. Beispielsweise können unterschiedliche Reduktionsgrade des Katalysators oder eine unterschiedliche Katalysatorbelegung bei der stationären und instationären Versuchsweise dazu führen, daß die in transienten Experimenten beobachteten Abhängigkeiten nicht für die stationäre Umsetzung relevant sind. Aus dem gleichen Grund können auch die absoluten Werte der in transienten Experimenten bestimmten Umsetzungsgeschwindigkeiten der Substrate bzw. die gemessenen Reoxidationsgeschwindigkeiten der Katalysatoren nicht direkt auf den stationären Fall übertragen werden.

2.2 Beschreibung der Apparatur

An die Apparatur werden aufgrund der Polymerisationsneigung der Reaktanden, aufgrund der hohen Reaktionstemperaturen von bis zu 573 K und aufgrund der notwendigen Genauigkeit der Analyse hohe Anforderungen gestellt. Eine quantitative Untersuchung des Sorptionsverhaltens dieser Stoffe unter technischen Reaktionsbedingungen (Partialdrücke, Temperaturen) ist in der Literatur nicht bekannt.

In einem Vorgängerprojekt wurde von C. Weimer bereits eine Apparatur für Sorptions- und transiente Reaktionsstudien aufgebaut und erste Experimente damit durchgeführt [Weimer 1997]. Eine Besonderheit sind die in dieser Arbeit entwickelten, hochtemperaturstabilen Vakuumventile, deren Verwendung diese Messungen erst ermöglichte. Es zeigte sich jedoch, daß alle wesentlichen Bestandteile der Apparatur grundlegend neu aufgebaut werden müssen, um die geforderte hohe Genauigkeit der Meßergebnisse zu erreichen.

Die Anlage ist als statisch-volumetrische Sorptionsapparatur konzipiert. Eine genaue Analyse der Gasphasenzusammensetzung während der Reaktion geschieht mittels GC/MS. Hierbei werden in kurzen Zeitabständen kleinste Probenmengen aus der Reaktionszelle entnommen, so daß die Entnahme die Sorption bzw. die Reaktion nicht beeinflußt. Die am Katalysator adsorbierten Stoffmengen können über eine Kohlenstoffbilanz als adsorbierte C₃- bzw. C₄-Äquivalente berechnet werden.

Die Apparatur besteht aus folgenden Baugruppen (siehe Fließschema, Abbildung 2-2)

- Gasversorgung
- Verdampferkammern
- Vakuumpumpen
- Dosiergefäß
- Adsorptions-/ Reaktionszelle
- Hochtemperaturventile
- Probenahme
- PC zur computergesteuerten Probenahme/ Probenanalyse und zur kontinuierlichen Datenerfassung (Druck der Adsorptionszelle)
- GC/MS-Analytik

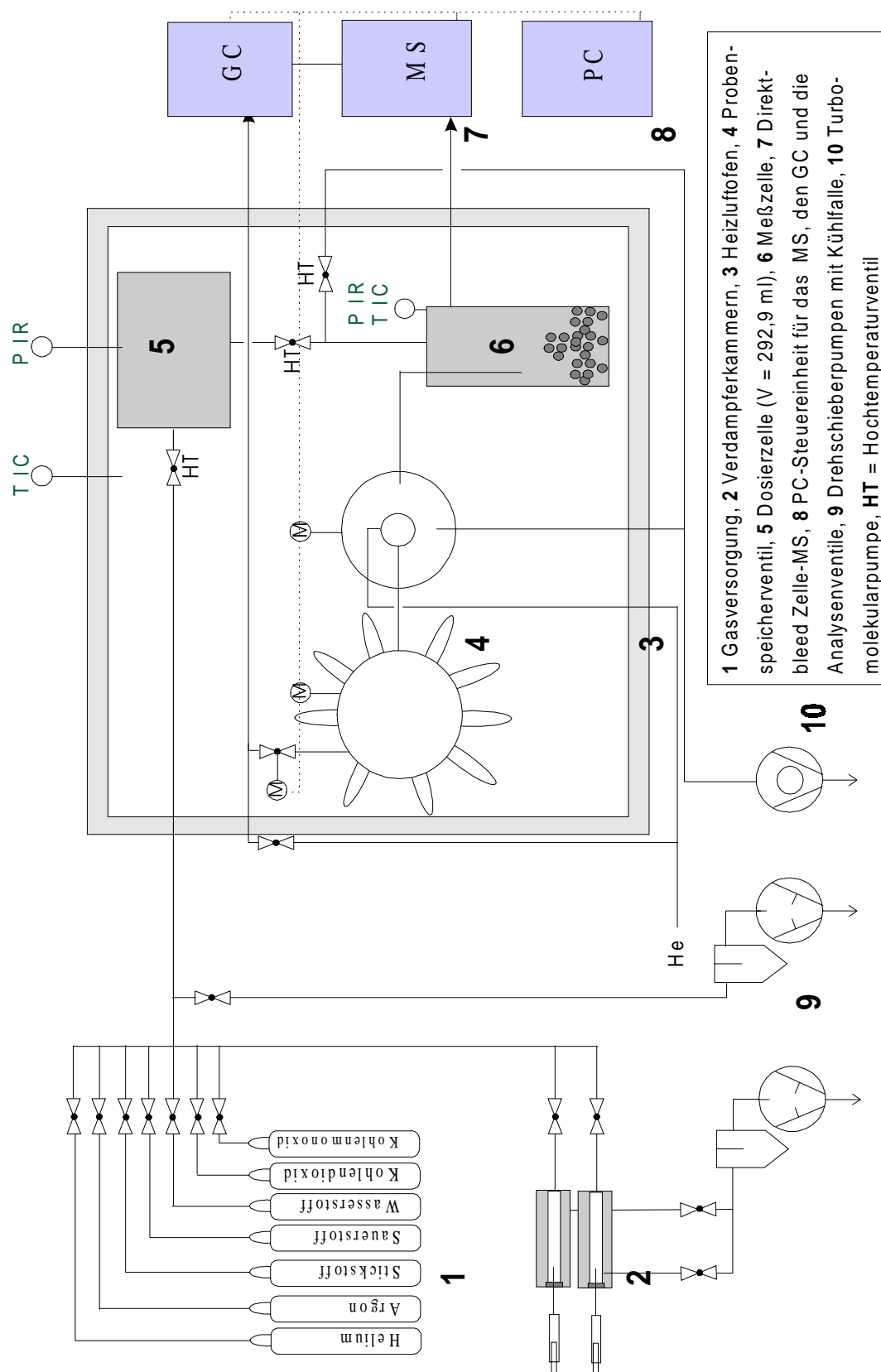


Abbildung 2-2: Fließschema der Adsorptionsapparatur

2.2.1 Gasversorgung/ Verdampferkammern

Reinstgase werden aus handelsüblichen Druckflaschen entnommen (Firma Linde). Durch Nadelventile in der Stickstoff- und Sauerstoff-Zuleitung kann der Katalysator auch im kontinuierlich durchströmten System hochoxydiert werden.

Helium (Reinheit 4.6) dient als Trägergas für die GC/MS-Analyse sowie für die genaue Bestimmung des aktuellen Volumens der Meßzelle. Stickstoff (Reinheit 4.6) wird für die Oberflächenbestimmung nach BET benötigt. Argon (Reinheit 4.8) dient als interner Standard bei der Analyse. Wasserstoff und Sauerstoff (Reinheit 5.0 bzw. 4.5) dienen zur Reduktion und Oxidation des Katalysators. Kohlenmonoxid (Reinheit 4.7) und Kohlendioxid (Reinheit 4.5) stehen zur Kalibrierung der Analyse (Bestimmung der Responsefaktoren) zur Verfügung.

Die Dosierung der unter Normalbedingungen flüssigen Reaktanden ((Meth)-Acrolein, (Meth)-Acrylsäure, Essigsäure, Aceton) wird über deren Verdampfung in Verdampferkammern gewährleistet. Die Einheiten (Edelstahlgefäße, Innenvolumen 16 ml, thermostatisierbar bis 523 K) werden über eine Drehschiebervakuumpumpe evakuiert, bevor die Reaktanden über eine GC-Spritze durch ein Septum injiziert werden. Durch die gleichmäßige, hohe Temperatur der Kammern verdampfen die Stoffe durch Erhitzen und Expansion ins Vakuum, ohne zu polymerisieren. Die gasförmigen Stoffe werden in die vorher evakuierte Dosierkammer entspannt und stehen in reiner Form für die Versuche zu Verfügung. Die Zuleitungen zum Ofen und zu den Vakuumpumpen sind als 1/4"-Rohre ausgeführt und werden durch Heizbänder auf 503 K thermostatisiert. Als Handventile außerhalb des Ofens wurden Nupro Membranventile verwendet, die bis 400 K beheizt werden können. Als Chemikalien wurden verwendet:

Tabelle 2-1: Verwendete Chemikalien

Substanz	Hersteller	Reinheit	Bemerkung
Acrolein	Acros	> 97 %	Stabilisiert mit Hydrochinon
Methacrolein	BASF	> 98,33 %	
Acrylsäure	Fluka	> 99 %	Stabilisiert mit Hydrochinonmonomethylether
Methacrylsäure	Merck	> 99 %	Stabilisiert mit Hydrochinonmonomethylether
Aceton	Merck	> 99,5 %	
Essigsäure	Merck	> 99,8 %	

2.2.2 Vakuumpumpen

Zur Evakuierung des Systems dienen zwei Drehschieberpumpen (PK 4D, Firma Saskia) und ein Hochvakuumpumpenstand, der aus zwei Vorpumpen und einer Turbomolekularpumpe aufgebaut ist (Labovac D65 Dry, Firma Saskia). Den Drehschieberpumpen sind Kühlfallen (flüssiger Stickstoff) vorgeschaltet, um die kondensierbaren Stoffe zu entfernen. Diese Pumpen werden zum Vorevakuieren des Systems, vor allem zum Abpumpen der chemisch aggressiven Stoffe (Aldehyde, Säuren) benutzt und erreichen ein Endvakuum von 0,03 mbar. Danach kann mittels der Turbomolekularpumpe die Apparatur bis zu einem Endvakuum von $< 10^{-6}$ mbar evakuiert werden. Ein direktes Abpumpen der chemisch aggressiven Stoffe mit der Turbomolekularpumpe wurde vermieden, da es zum häufigen Ausfall des Pumpenstands führt.

2.2.3 Dosiergefäß/ Druckmessung/ Ofen

Das Dosiervolumen befindet sich wie auch die Meßzelle und die Probenahmeventile/ Probenspeicherung im thermostatisierten Ofen (Firma Memmert). Die Ofentemperatur ist aufgrund der maximal verträglichen Temperatur der Probenahmeventile auf 510 K begrenzt, während die Meßzelle durch einen separaten Aluminiumheizblock auf Temperaturen von bis zu 673 K aufgeheizt werden kann.

Das Dosiervolumen dient zum Zwischenspeichern der Stoffe bzw. zum Herstellen von definierten Stoffgemischen, bevor diese durch Öffnen des Ventils in die Meßzelle eindosiert werden. Die Stoffmenge, die hierbei in die Meßzelle gegeben wird, läßt sich bei bekannter Temperatur und bekanntem Dosiervolumen durch die Messung der Druckdifferenz vor und nach dem Dosieren über das Gesetz für ideale Gase berechnen. Das Volumen des Dosiergefäßes wurde durch Befüllen mit Quecksilber und Differenzwägung zu $V = 292,9$ ml bestimmt.

Der Druck im Dosiergefäß sowie in der Meßzelle werden durch Baratron-Differenzdruckaufnehmer der Firma MKS gemessen. Durch Evakuieren der Referenzdruckseite wird der absolute Druck erfaßt. Die Meßbereiche der Druckaufnehmer umfassen 0 bis $1,4 \times 10^5$ Pa (Dosiervolumen) bzw. 0 bis $1,4 \times 10^4$ Pa (Meßzelle), die Abweichung des Meßwertes beträgt weniger als 0,5 %.

2.2.4 Adsorptions-/ Reaktionszelle

Als Adsorptionszelle wird ein Edelstahlgefäß der Firma BEST mit einem Volumen von ca. 75 ml verwendet. Der hochwertige Edelstahl (304L) erlaubt die Verwendung in einem Temperaturbereich von $T = 77,3$ K (für die Bestimmung von Stickstoff-Adsorptionsisothermen) bis zu 673 K (maximale Temperatur, die bei Reoxidationsexperimenten eingesetzt wurde). Für die Tieftemperaturuntersuchungen dient ein Dewargefäß zur Thermostatisierung. Für alle anderen Experimente ist die Meßzellentemperatur über einen Heizblock regelbar.

Undichtheiten, die zu Beginn aufgrund des wiederholten Ein- und Ausbaus der Meßzelle beim Einwiegen von frischem Katalysator und der Temperaturbelastung an der Zelle und den Verschraubungen auftraten, konnten durch die Verwendung von Cajon-VCR-anschlüssen (Firma BEST) beseitigt werden. Der Druck in der Meßzelle wird, wie bereits beschrieben, über ein Baratron-Druckaufnehmer der Firma MKS aufgenommen.

Ein Konzentrationsausgleich der Stoffe in der Meßzelle findet nach der Eindosierung hauptsächlich durch diffusive Prozesse statt. Die weitgehende Einstellung der Gleich-

verteilung der Stoffe in der Gasphase muß gewährleistet sein, damit die über dem Katalysator zur Analyse entnommene Probe repräsentativ für den gesamten Reaktionsraum ist und die Umsetzung der Stoffe anhand der Analyse fehlerfrei ermittelt werden kann. Die Einstellung der Gleichverteilung der Gasphasenkonzentrationen durch Diffusion kann nach Crank [Crank 1979] abgeschätzt werden (Gleichung 2-1).

Gleichung 2-1
$$t = \frac{l^2}{D}$$

t: Zeit, nachdem die Gleichverteilung weitgehend eingestellt ist

l: charakteristische Länge des Gefäßes (hier: Höhe der Meßzelle)

D: Diffusionskoeffizient der Mischung

Binäre Diffusionskoeffizienten können nach einer Inkrementmethode nach Fuller, Schettler und Giddings berechnet werden [VDI 1984]:

Gleichung 2-2
$$D_{12} = \frac{10^{-3} T^{1,75} [(M_1 + M_2)/(M_1 M_2)]^{0,5} 1,013}{p (v_1^{0,33} + v_2^{0,33})^2}$$

T: Temperatur in Kelvin

p: Gesamtdruck in 10^5 Pa

M: Molmasse in g/mol

D: Diffusionskoeffizient in cm^2/s

v: das Diffusionsvolumen der Stoffe, durch eine Inkrementmethode berechenbar

Für die Diffusion von Acrolein in Kohlendioxid (jeweils 5 kPa, Gesamtdruck 10 kPa, T = 573 K) ergibt sich $D_{12} = 2,6 \text{ cm}^2/\text{s}$. Bei einer charakteristischen Länge von 5 cm beträgt die Zeitspanne, nach der die Gleichverteilung weitgehend eingestellt ist, weniger als 10 s.

2.2.5 Hochtemperaturventile

An die Ventile, die das Dosiervolumen und die Meßzelle verschließen, werden hohe Anforderungen gestellt. Sie müssen bei hohen Temperaturen einsetzbar sein, vakuumdicht sein, ein geringes Totvolumen besitzen und dürfen nur Materialien enthalten, die sich gegenüber den Reaktanden inert verhalten (keine Adsorption bzw. Reaktion mit den Stoffen).

In einem Vorgängerprojekt wurden Ventile selbst entwickelt, da die damals bekannten, handelsüblichen Ventile nicht diesen Ansprüchen genügten.

Das Dichtprinzip in diesen Ventilen beruht auf der Abdichtung über einen vergoldeten, hohlen O-Ring der Firma Advanced Products. Dieser O-Ring sitzt innerhalb des Ventilkörpers in einem Ringspalt. Beim Schließen des Ventils preßt sich die Ventilspindel auf den O-Ring, der dadurch elastisch verformt wird und den Ringspalt hermetisch abschließt [Weimer 1997]. Es hat sich gezeigt, daß die Dichtheit der Ventile auch nach vielfachem Öffnen und Schließen bei einer Ofentemperatur von $T = 503 \text{ K}$ gewährleistet ist. Die Leckraten in der Apparatur über die Ventile sind kleiner als 10^{-3} Nml/min (Druckdifferenz 0,1 MPa, $T = 503 \text{ K}$).

Des weiteren werden für die Abtrennung der Meßzelle gegenüber der Probenahme sowie des Massenspektrometers spezielle Ventile vom Hersteller Valco bzw. SGE eingesetzt, die auch den oben genannten Anforderungen genügen und zusätzlich nicht manuell bedient werden müssen. Allerdings ist der Einsatz dieser Ventile auf eine maximale Temperatur von 503 K beschränkt.

2.2.6 Probenahme

Die quantitative Bestimmung der Gasphasenzusammensetzung in der Meßzelle stellte eine besondere Herausforderung in dieser Arbeit dar:

- nur geringe Probenmengen können entnommen werden, um durch die Probenahme die Sorption und die Reaktion nicht zu beeinflussen. Das System wurde so entwickelt, daß weniger als 1 % des Meßzelleninhaltes für eine Probe abgezogen werden, dies entspricht einer Stoffmenge von weniger als 1 μmol .
- für die Erfassung der transienten Kinetik und zur Berechnung der adsorbierten C-Äquivalente während der Reaktion ist eine hohe Analysengenauigkeit und die zuverlässige Bestimmung aller Komponenten, die Kohlenstoff enthalten, Voraussetzung.

Als Analysengerät wurde aufgrund seiner hohen Empfindlichkeit ein Ion-Trap Massenspektrometer (MS) verwendet. Die hohe Analysengenauigkeit konnte nur durch eine vorherige Probenauftrennung mittels Gaschromatographie (GC) und unter Verwendung von Argon als interner Standard erreicht werden.

Eine on-line Anbindung der Meßzelle direkt an das Massenspektrometer, ohne vorherige Probenauftrennung mittels Gaschromatographie, wurde zusätzlich realisiert. Die Quantifizierung erfolgt über die Molekülionen und die Fragmentierungsmuster der Stoffe. Die relative Abweichung der bestimmten Konzentrationen betrug jedoch aufgrund der Komplexheit der Fragmentierungsmuster bis zu 10 %. Besonders das in der Reaktion gebildete Wasser beeinflusst die Fragmentierung der Stoffe stark. Das Wasser führt teilweise zu chemischer Ionisation (CI), dabei wird bevorzugt das Molekülions gebildet [Hübschmann 1996]. Entsprechend verändert sich die Korrekturmatrix und die Responsefaktoren der Stoffe, die Analysengenauigkeit wird dadurch herabgesetzt. Eine Quantifizierung im CI-Modus (Reaktandgas Methan) führte aufgrund der geringen Fragmentierung der Stoffe zwar zu konstanteren Responsefaktoren, ermöglichte aber nur die Bestimmung von Substanzen mit Molmassen $> 50 \text{ u}$ (die kleineren Massen wie z.B.

CO und CO₂ sind durch Reaktand-Signale überlagert). Die Analyse aller kohlenstoffhaltigen Verbindungen muß jedoch für die Berechnung der C-Bilanz gewährleistet sein. Eine Quantifizierung der Proben unter hoher Genauigkeit ist deshalb nur durch vorherige Auftrennung mittels GC möglich.

Die Analyse der Gasphasenzusammensetzung in kurzen Zeitabständen (~30 s) ist für die Auswertung der Kinetik essentiell. Das Zeitintervall der Probenanalyse mittels GC/MS beträgt jedoch, bedingt durch die verschiedenen Retentionszeiten der Komponenten, mindestens 4 Minuten. Die Probenahme aus einem System mit einem Absolutdruck von 10 kPa und die Probenüberführung in das GC-System, welches bei einem Druck von 0,18 MPa arbeitet, stellt weiterhin besondere Ansprüche an das Probenahme-/ Analysensystem.

Durch eine Kombination eines Multiposition common outlet-, eines Multiport trapping type-, und eines Absperrventils gelang es, Proben aus der Meßzelle in kurzen Zeitabständen zu nehmen und diese nach ihrer Zwischenspeicherung konsekutiv mittels GC/MS zu analysieren.

Verwendete Ventile:

- Valco SD 4E dead end flow path: verbindet eine von vier Zuleitungen mit dem Ausgang.
- Valco ST 12 E trapping type: verbindet eine von 12 externen Probeschleifen mit den Ein- und Ausgang des Ventils, während die anderen Schleifen verschlossen sind.

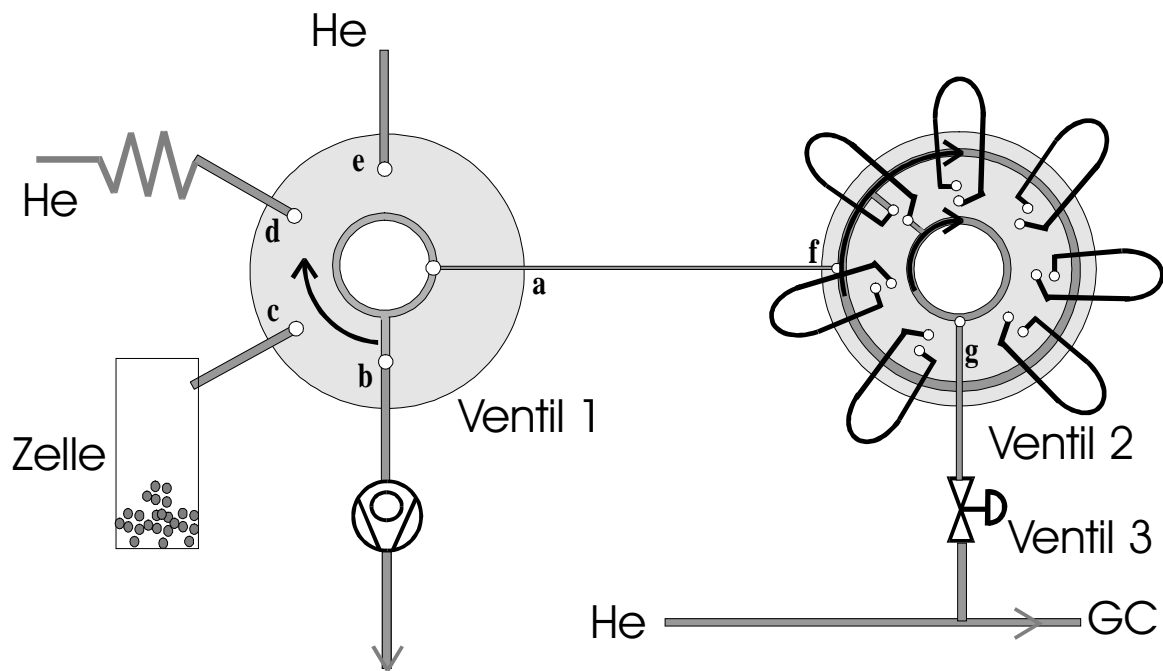
Die Ventilkörper bestehen aus Edelstahl, die Rotoren aus Valcon E, einem Polyaryletherketon/ PTFE-Komposit. Dieses Komposit verhält sich gegenüber den hier verwendeten Chemikalien inert und ist bis zu einer Temperatur von 503 K einsetzbar. Die Ventile zeichnen sich durch sehr hohe Vakuumdichtheit aus und können über einen Elektromotor geschaltet werden.

Ein pneumatisch ansteuerbares Absperrventil wurde von der Firma SGE bezogen. Es kann bis zu einer Temperatur von 573 K verwendet werden und ist mit Leckraten $< 10^{-8}$ ml bar/s He spezifiziert.

Die Funktionsweise der Anordnung ist wie folgt (siehe Abbildung 2-3)

- Evakuieren der zu füllenden Probenschleife über die Turbomolekularpumpe
- Probenahme durch Umschalten des ersten Ventils. Die Probe gelangt durch die Druckdifferenz in die vorevakuierete Probenschleife von 0,5 ml Größe.
- He-Auffüllen bis zu einem Druck von 0,18 MPa. Um eine eventuelle Kontamination der Probe durch Eindringen von Luft in die Probenschleife auszuschließen, wird der Druck in der Probenschleife durch Einleiten von He auf 0,18 MPa erhöht.
- Durch Weiterschalten des Ventils 1 und 2 wird die nächste Probenschleife evakuiert und steht für die nächste Probenahme zur Verfügung.
- Ende der Probenahme, Analysenstart. Dazu wird der He-Strom und das Ventil 3, welches die Zuleitung zum GC absperrt, geöffnet. Die Probenschleifen werden durch Schalten des Ventils 2 ausgespült und durch eine Univap-Probenaufgabe auf die GC-Säule gegeben.

Die gesamte Probenahme und die anschließende Analyse (einschließlich des GC/MS-Starts) sowie die Erfassung des Meßzellendrucks während des Versuchs verläuft automatisiert über einen PC. Hierzu wurden eine Steuerkarte von Intelligent Instrumentation und entsprechende Elektronikbaugruppen verwendet. Ein Programm, welches auf der Software Visual Designer basiert, ermöglicht die Steuerung am Computerbildschirm.



- a: gemeinsamer Ausgang der Anschlüsse des Ventils 1, die Anschlüsse b, c, d oder e werden je nach Stellung mit a verbunden
 f: gemeinsamer Eingang des Ventils 2
 g: gemeinsamer Ausgang des Ventils 2, eine Probenschleife des Ventils 2 wird je nach Stellung mit dem Eingang f und Ausgang g des Ventils verbunden
 GC: Probenanalyse mittels Gaschromatographie

Abbildung 2-3: Probenahme-/ Analysensystem

2.2.7 Gaschromatograph/ Probenaufgabe

Ein Gaschromatograph vom Typ DANI 86.10 wurde verwendet. Ein Teil des durch Helium zum GC transportierten Probengemischs wird über ein modifiziertes Univap-Probenaufgabensystem nach Deans auf die GC-Säule gegeben [David 1994]. Die Dosierung erfolgt durch pneumatisches Umschalten des GC-Trägergasstroms. Wenn keine Probe auf die Säule gelangen soll (Abbildung 2-4, linkes Bild), strömt das Trägergas für die GC-Säule über das Dreiwegeventil (4) direkt auf die Trennsäule (6). Ein Teil des Trägergases dringt über den Ringspalt an der offenen Kopplung (5) nach außen in den Mantelraum (7) und umspült diese. Dadurch wird das Eindringen von Probengas, welches durch das Ventil (1) in den Mantelraum geführt wird, in die GC-Säule verhindert. Zur Probenaufgabe (Abbildung 2-4, rechtes Bild) wird der Trägergasstrom durch Schalten

des Dreiwegeventils (4) umgelenkt. Dadurch gelangt Probengas in den Ringspalt und wird auf die Säule gegeben.

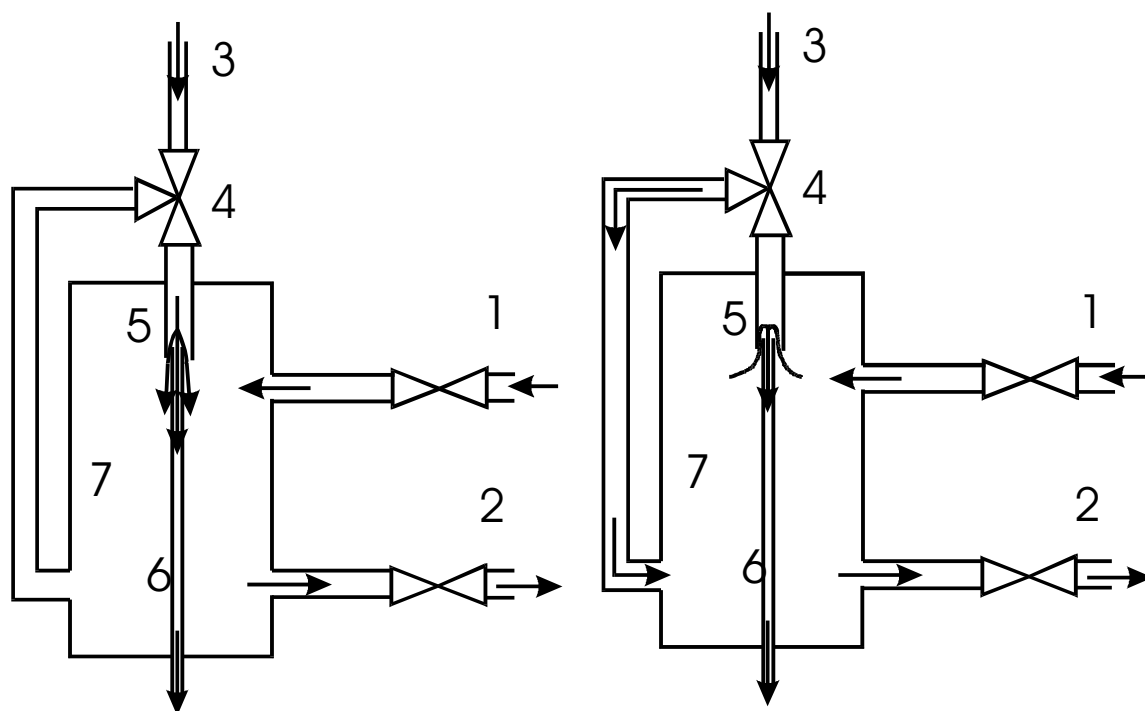


Abbildung 2-4: Probenaufnahme nach Deans

Der große Vorteil des Probenaufgabesystems nach Deans liegt in der Möglichkeit, die aufzugebene Probenmenge über die Veränderung der Schaltzeit Δt_1 des Ventils (4) zu steuern. Δt_1 ist an einem Omron-Timer einstellbar, ein zweiter Timer bestimmt die Zeitspanne Δt_2 zwischen dem Schalten des Multiportventils (Beginn der Probenüberleitung zum Ventil (1)) und der Probenaufnahme (Schalten des Ventils (4)). Das Ausspülverhalten der Probenschleife sowie die optimale Einstellung von Δt_1 und Δt_2 wurde durch die Analyse von Argon-Proben bestimmt. Hierzu wurde zunächst $\Delta t_1 = 60$ s und $\Delta t_2 = 0$ s eingestellt (siehe Abbildung 2-5). Die Totzeit t_0 des GC/MS-Systems beträgt 132 s.

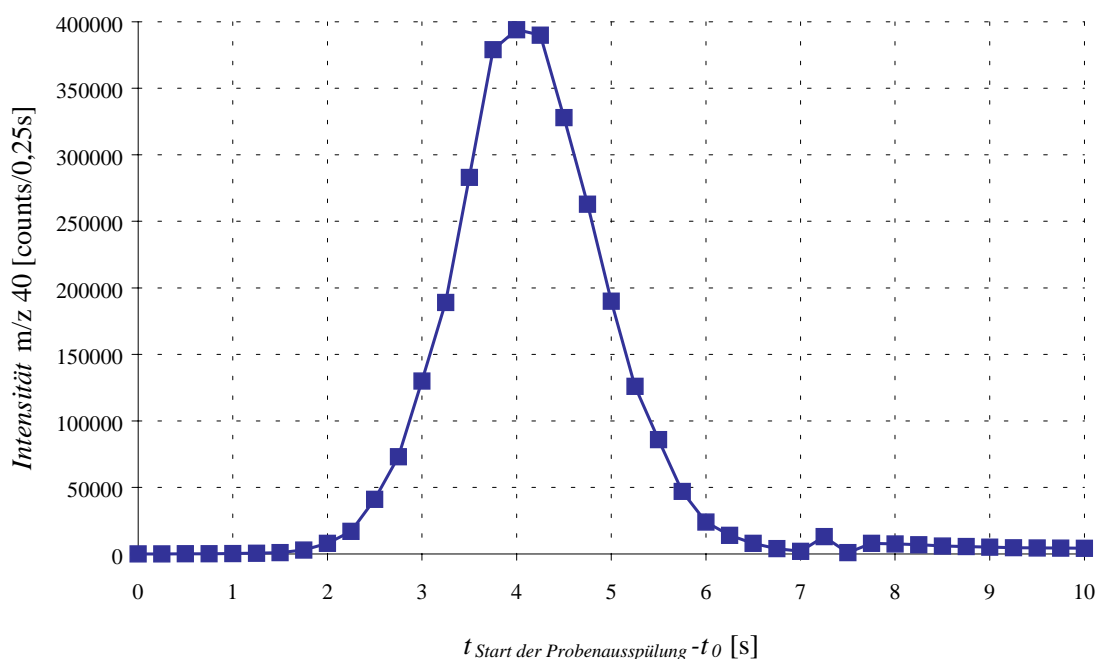


Abbildung 2-5: Bestimmung der Probenausspülverhaltens

Die Probe zeigt vom Ausspülen bis zur Probenaufgabe an der GC-Säule nur sehr geringe Dispersion. Das Maximum der Probe wird durch die Einstellungen $\Delta t_1 = 2$ s und $\Delta t_2 = 3$ s auf die Säule gegeben. Die Aufgabe eines großen Anteils der Probe in kurzem Zeitintervall ist für eine hinreichende Auftrennung und ausreichende Probendetektion essentiell.

Die Einstellungen des Gaschromatographen wurden für die Trennung des Reaktionsgemisches optimiert und sind in Tabelle 2-2 wiedergegeben. Isotherme Bedingungen minimieren den Abstand der Probenaufgabe auf vier Minuten und sind für die Auftrennung der auf der Säule retendierten Substanzen ausreichend. Die Reaktanden (Meth)-Acrolein, (Meth)-Acrylsäure, Aceton und Essigsäure werden retendiert und anhand des Totalionenstroms im MS-Signal quantifiziert. Die nicht retendierten und deshalb gleichzeitig nach der Totzeit eluierten Stoffe Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Sauerstoff und Argon (interner Standard) können anhand ihres Molekülmassensignals quantifiziert werden.

Tabelle 2-2: GC-Parameter

Gaschromatograph	DANI 86.10
Probenaufgabe	nach Deans
Trennsäule	Fused Silica Capillary Column
Stationäre Phase	Permabond FFAP-DF-0.50
Säulenlänge	25 m
Innendurchmesser	0,32 mm
Filmdicke	0,47 μm
Trägergas	He 4.6
Trägergasdruck	0,18 MPa
Splitverhältnis	0,18 MPa : 0,16 MPa
Dauer der Probenaufgabe	2 s
Temperatur	isotherm 163 °C
Totzeit t_0	132 s

2.2.8 Massenspektrometer

Ein Ion-Trap Massenspektrometer (Finnigan MAT, ITD 800) wurde zur Detektion und Quantifizierung der Proben, die auf die Säule aufgegeben wurden, verwendet. Aufgrund der Verdünnung der Probe durch das Trägergas und die Art der Probenaufgabe liegt die am Detektor ankommende Gesamtsubstanzmenge im ng-Bereich. Diese geringen Probenmengen können aufgrund der hohen Empfindlichkeit des Ion-Trap-Massenspektrometers problemlos quantifiziert werden. Der dynamische Bereich des MS wurde entsprechend der zu analysierenden Proben durch Einstellung des Ionisationsstroms und der Multiplier-Spannung optimiert.

Tabelle 2-3: Einstellungen des Massenspektrometers:

Scan Range	26-95u
AGC	25u
Multiplierspannung	2100V
Ionisationsstrom	20 μ A
Temperatur Transferkapillare	210 °C
Empfindlichkeit (B-Wert)	4500

Da der Scanbereich für eine zuverlässige Quantifizierung immer mindestens eine Masseneinheit über dem AGC-Bereich (automatic gain control) liegen muß und dieser minimal 25 u beträgt, kann das Reaktionsprodukt Wasser mit diesem System nicht quantifiziert werden. Die Responsefaktoren der einzelnen Stoffe bezogen auf den internen Standard Ar, R_x/R_{Ar} , wurden durch Kalibrierung bestimmt und sind definiert als (siehe Gleichung 2-3):

Gleichung 2-3:
$$\frac{R_x}{R_{Ar}} = \frac{p_x}{p_{Ar}} \times \frac{I_{Ar}}{I_x}$$

R: Responsefaktor der entsprechenden Komponente

p: Partialdruck bei der Kalibrierung

I: Integral des Totalionensignal (bei retendierten Stoffen) bzw. des Molekülmassen signals (bei nicht retendierten Substanzen) im Massenspektrum.

Die Responsefaktoren R_x/R_{Ar} und Nettoretentionszeiten t_n der Reaktanden sowie der für die Peakintegration benutzte Massenbereich sind in Tabelle 2-4 wiedergegeben.

Tabelle 2-4: Responsefaktoren und Nettoretentionszeiten der zu analysierenden Substanzen

Substanz	t_n [s]	R_x/R_{Ar}	Massenbereich integriert [u]
Kohlenmonoxid	0	1,7	28
Kohlendioxid	0	0,5	44
Aceton	5	0,38	26-95
Essigsäure	70	0,5	26-95
Acrolein	7	0,53	26-95
Methacrolein	8	0,25	26-95
Acrylsäure	150	0,56	26-95
Methacrylsäure	190	0,26	26-95

Abbildung 2-6 zeigt ein Chromatogramm einer Probe bei der Umsetzung von Acrolein am Mischoxid. Neben Acrolein und Acrylsäure enthält die Probe geringe Spuren an Totaloxidationsprodukten (Essigsäure, CO, CO₂). Die Acetonkonzentration liegt unterhalb der Nachweisgrenze.

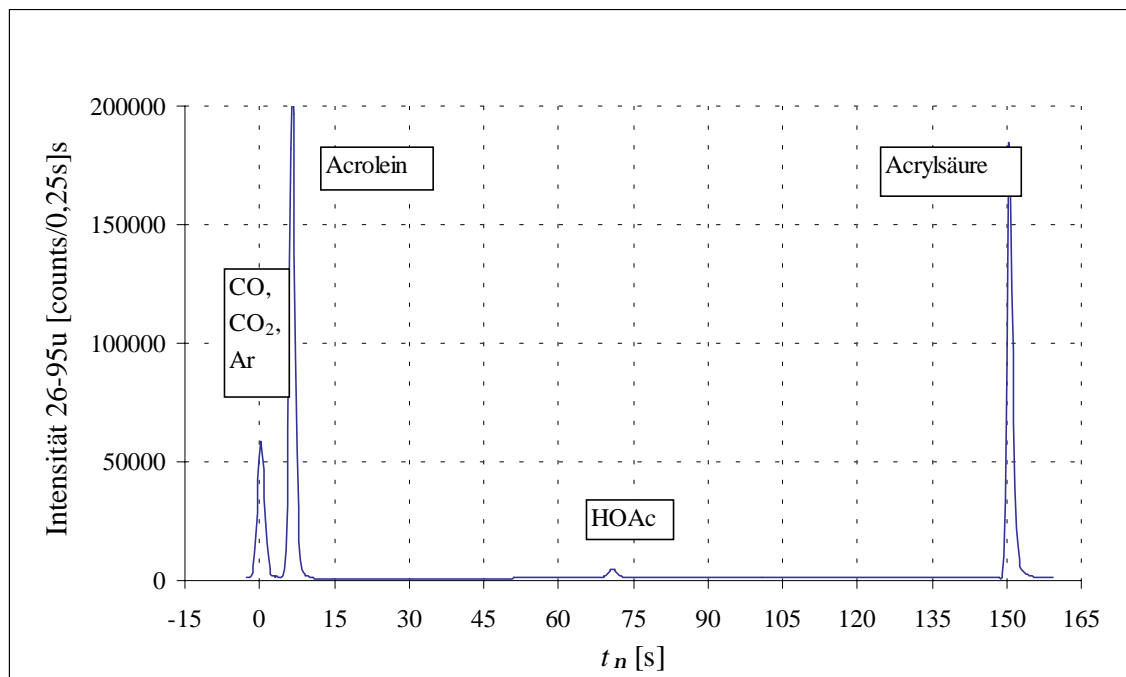


Abbildung 2-6: Chromatogramm bei der Acrolein-Reaktion am Mischoxid-Katalysator

2.3 Versuchsauswertung

Die Bestimmung des aktuellen Meßzellenvolumens V_2 , welches aufgrund der Katalysatoreinwaage bei den Versuchen variiert, erfolgt über das ideale Gasgesetz durch Dosieren von Inertgas (Helium).

Gleichung 2-4
$$V_2 = \frac{n_{i,dos} \cdot R \cdot T_2}{(p_{2,nachher} - p_{2,vorher})}$$

- V_2 : Meßzellenvolumen
 $n_{i,dos}$: eindosierte Stoffmenge des Stoffs i (hier Helium)
 R : allgemeine Gaskonstante = $8,3144 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
 T_2 : Temperatur in der Meßzelle
 $Index\ 1,2$: bezeichnet generell eine Größe des Dosiervolumens (Index 1) bzw. des Meßvolumens (Index 2)
 $p_{2,vorher}$: Druck in der Meßzelle vor dem Eindosieren
 $p_{2,nachher}$: Druck in der Meßzelle nach dem Eindosieren

Die eindosierte Stoffmenge berechnet sich nach:

Gleichung 2-5
$$n_{i,dos} = \frac{(p_{1,vorher} - p_{1,nachher}) \cdot V_1}{R \cdot T_1}$$

- $n_{i,dos}$: eindosierte Stoffmenge des Stoffs i
 $p_{1,vorher}$: Druck im Dosiervolumen V_1 vor dem Dosieren
 $p_{1,nachher}$: Druck im Dosiervolumen V_1 nach dem Dosieren
 V_1 : Dosiervolumen, $V_1 = 292,9 \text{ ml}$
 R : allgemeine Gaskonstante = $8,3144 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
 T_1 : Temperatur im Dosiervolumen V_1

Die nach einem Dosierschritt zum Zeitpunkt t durch den Katalysator adsorbierte Stoffmenge in Adsorptions- und Reoxidationsversuchen kann bestimmt werden nach:

Gleichung 2-6
$$n_{i,ads} = n_{i,dos} + (n_{i,2vorher} - n_{i,2t})$$

- $n_{i,ads}$: durch den Katalysator adsorbierte Stoffmenge des Stoffs i
 $n_{i,dos}$: vom Stoff i eindosierte Stoffmenge
 $n_{i,2vorher}$: Stoffmenge des Stoffs i im Meßvolumen vor dem Eindosieren,
 durch p_{2i} , V_2 , T_2 über das Gesetz für ideale Gase festgelegt
 $n_{i,2t}$: Stoffmenge des Stoffs i im Meßvolumen zum Zeitpunkt t ,
 durch p_{2i} , V_2 , T_2 über das Gesetz für ideale Gase festgelegt

Diese Gleichung ist nur unter Ausschluß von Reaktionen gültig. Bei j-maliger Dosierung eines Stoffes i berechnen sich die adsorbierte Stoffmenge i durch:

Gleichung 2-7
$$n_{i,ads,j} = \sum_j n_{i,ads} = \sum_j n_{i,dos} - n_{i2,j}$$

- $n_{i,ads,j}$: am Katalysator adsorbierte Stoffmenge des Stoffs i nach dem j-ten Dosierschritt
 $\sum n_{i,dos}$: Summe der vom Stoff i über alle Schritte j eindosierten Stoffmenge
 $n_{i2,j}$: Stoffmenge des Stoffs i im Meßvolumen nach dem j-ten Dosierschritt,
 durch p_{2i} , V_2 , T_2 über das Gesetz für ideale Gase festgelegt.

Diese Gleichung hat Gültigkeit für $n_{i2,t=0} = 0$ und ermöglicht die Berechnung von Adsorptionsisothermen. Die Erfassung und Berechnung des Desorptionsastes geschieht durch teilweises Abziehen des Stoffes aus der Meßzelle in das evakuierte Dosiervolumen und entsprechend der Bilanzierung:

Gleichung 2-8
$$n_{i,des} = (n_{i1,nachher} - n_{i1,vorher}) + (n_{i2,nachher} - n_{i2,vorher})$$

- $n_{i,des}$: durch den Katalysator desorbierte Stoffmenge des Stoffs i
 $n_{i1,nachher}$: Menge vom Stoff i nach der Desorption im Volumen 1
 $n_{i1,vorher}$: Menge vom Stoff i vor der Desorption im Volumen 1
 $n_{i2,nachher}$: Stoffmenge des Stoffs i im Meßvolumen nach der Desorption, durch p_{2i} , V_2 , T_2 über das Gesetz für ideale Gase festgelegt
 $n_{i2,vorher}$: Stoffmenge des Stoffs i im Meßvolumen vor der Desorption, durch p_{2i} , V_2 , T_2 über das Gesetz für ideale Gase festgelegt

Der Reduktionsgrad R des Katalysators ist definiert als:

Gleichung 2-9
$$R = \frac{N_{o,vacant}}{N_{O,max}} \times 100 \quad (\%)$$

- $N_{o,vacant}$: Sauerstofffehlstellen im Katalysator
 $N_{O,max}$: Anzahl der Sauerstoffatome, die bei vollständiger Oxidation des Katalysators vorhanden sind (alle Metalle liegen in ihrer höchsten Oxidationsstufe vor)

$N_{O,max}$ wird berechnet nach:

Gleichung 2-10
$$N_{0,max} = \frac{m_{aktiv} \cdot x_O \cdot N_A}{M_{aktiv}}$$

- m_{aktiv} : Aktivmasse des Katalysators
 x_O : stöchiometrischer Koeffizient für Sauerstoff in der Summenformel der Katalysator-Aktivmasse unter der Annahme, daß alle Metalle in ihrer höchsten Oxidationsstufe vorliegen.
 N_A : AVOGADRO-Konstante = $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
 M_{aktiv} : Molmasse der Katalysator-Aktivmasse

Die Bestimmung des Katalysator-Reduktionsgrades geschieht, indem durch Rücktitration mit Sauerstoff, der bei 573 K auf den Katalysator gepulst wird, $N_{O,vacant}$ bestimmt wird. Die Reoxidation des Katalysators gilt als abgeschlossen, wenn sich der Reduktionsgrad unter einem Sauerstoff-Partialdruck von 9 kPa um weniger als 0,2 % pro Stunde ändert.

Der Reduktionsgrad des Katalysators kann aber auch bei der Reduktion mit Wasserstoff durch die vollständige Adsorption des Reaktionsproduktes Wasser an einem Molekularsieb über den Zellendruck direkt verfolgt werden. Entsprechend der Reaktionsgleichung:



läßt sich $N_{O,vacant}$ über die Erfassung des Druckabfalls während der Reduktion bei bekanntem V_2 und T_2 aus dem Gesetz für ideale Gase direkt berechnen ($\text{M} = \text{Metall}$, $\square = \text{Sauerstofffehlstelle}$).

Die Bestimmung der Reoxidationskinetik erfolgte durch die Methode der Anfangsgeschwindigkeit:

Gleichung 2-11	$-r(\text{O}_2) = \frac{\Delta n(\text{O}_2)}{m_{\text{Aktiv}} \Delta t}$
m_{aktiv}	: Aktivmasse des Katalysators
$\Delta n(\text{O}_2)$: Änderung der Sauerstoffmenge in der Gasphase während der Zeit t, bestimmt aus T_2 , p_2 , V_2 über das ideale Gasgesetz
Δt	: Zeit

Je nach Reoxidationsgeschwindigkeit wurden zur Auswertung die ersten 5 s bzw. 10 s nach Sauerstoff-Aufgabe für die Berechnung von r herangezogen.

Die Oberflächenbestimmung durch Tieftemperatur-Stickstoff-Adsorption erfolgt entsprechend DIN 66131 [DIN 1993]. Zur Auswertung der BET-Gleichung:

Gleichung 2-12

$$\frac{p/p_s}{V_{ads} \left(1 - p/p_s\right)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \times p/p_s$$

p, p_s : Partialdruck bzw. Sättigungspartialdruck von Stickstoff
 V_{ads} : adsorbiertes Volumen von Stickstoff
 V_m : Monolagen-Volumen von Stickstoff
 C : Wechselwirkungskonstante

wird

$$\frac{p/p_s}{V_{ads} \left(1 - p/p_s\right)} \quad \text{gegen} \quad p/p_s$$

aufgetragen und aus der Steigung m und dem Achsenabschnitt b das Volumen der Monolage bestimmt:

$$V_m = \frac{1}{m+b}; \quad C = \frac{1}{V_m + b}$$

Hierzu wurde der Meßbereich p/p_s zwischen 0,03 und 0,12 zur Auswertung herangezogen. Die Oberfläche S wird berechnet über:

Gleichung 2-13

$$S = \sigma(N_2) \times N_A \times \frac{V_m}{V_{mol}}$$

$\sigma(N_2)$: Platzbedarf von Stickstoff, $\sigma(N_2) = 0,1627 \text{ nm}^2$ [Scholten 1962]
 V_{mol} : Molvolumen von Stickstoff
 V_m : Monolagen-Volumen von Stickstoff

Die Berechnung der während der Umsetzung am Katalysator adsorbierten C₃- bzw. C₄-Äquivalente geschieht über eine Kohlenstoffbilanz gemäß:

Gleichung 2-14

$$n_{c3,ads} = \frac{1}{3} x_i n_{i,dos} - \frac{1}{3} \sum_j x_{i,2} n_{i,2} \qquad n_{c4,ads} = \frac{1}{4} x_i n_{i,dos} - \frac{1}{4} \sum_j x_{i,2} n_{i,2}$$

- x_i : Stöchiometrischer Koeffizient von Kohlenstoff in der Substanz i
 $n_{i,dos}$: in die Meßzelle dosierte Stoffmenge der Substanz i
 Σ : Summe über alle kohlenstoffhaltigen Stoffe j in der Gasphase der Meßzelle
Index 2 : entsprechende Anteile in der Meßzelle

Die Berechnung der Oberflächenbelegung der Katalysators mit den Stoffen (Meth)-Acrolein und (Meth)-Acrylsäure erfolgt unter der Annahme $\sigma(\text{Aldehyd, Säure}) \approx 2\sigma(\text{N}_2)$.

2.4 Test des Systems

Nach dem Aufbau des Systems wurde es bezüglich folgender Punkte getestet:

- Dichtheit der Apparatur unter Reaktionsbedingungen
- Oberflächenbestimmung nach der BET-Methode ergibt korrekten Wert eines Standards
- Inertheit der Apparatur gegenüber den Reaktanden (keine Adsorption/ Reaktion an der Apparatur selbst)
- Analysensystem: keine Probenveränderung durch Adsorption oder Reaktion während der Zwischenspeicherung in der Probenschleife.

Die Dichtheit der Apparatur wurde anhand der Messung von Leckraten überprüft. Die Leckraten für die Dosier- und Meßzelle sind kleiner als 10^{-3} Nml/min (Druckdifferenz 0,1 MPa, T = 503 K). Dies entspricht einem Druckanstieg in der Meßzelle von 3 Pa/min.

Die dabei eindringende Menge an Umgebungsluft beträgt nach 30 Minuten Versuchsdauer weniger als 1 % des Meßzelleninhalts und kann für diese Zeitspanne vernachlässigt werden.

Die mit der Apparatur bestimmte Oberfläche eines Standards nach der BET-Methode lag innerhalb des angegebenen Fehlerbereichs. Vermessen wurde hierbei ein Kaolinit-Standard, dessen Oberfläche mit $(16,45 \pm 0,8) \text{ m}^2/\text{g}$ spezifiziert war. Die mit der Apparatur bestimmte Oberfläche (Einwaage 1g) ergab einen Wert von $17,1 \text{ m}^2/\text{g}$.

Die Inertheit der Apparatur gegenüber den Reaktanden (keine Adsorption und Reaktion an der Apparatur selbst) wurde durch Blindmessungen ohne Katalysator untersucht. Exemplarisch gezeigt ist die Dosierung von Acrolein in die Meßzelle bei $T = 503 \text{ K}$ (Abbildung 2-7). Hierin ist die relative Differenz der pro Schritt dosierten Acroleinmenge ($n_{\text{Acr, dosiert, } i}$) und der im Meßvolumen gefundenen Mengenveränderung ($\Delta n_{\text{Acr, Meßzelle, } i}$) gegen die insgesamt dosierte Menge aufgetragen. $n_{\text{Acr, Meßzelle, } i}$ wurde hierbei jeweils 2 Minuten nach der Dosierung bestimmt. Die y-Werte geben somit die relative Abweichung wieder, die durch Ungenauigkeit bei der Dosierung und eventuell auftretende Adsorption in der Meßzelle verursacht werden. Die beobachteten Abweichungen sind sehr gering und beweisen die hohe Dosiergenauigkeit der Apparatur sowie die Inertheit der Meßzelle gegenüber den Reaktanden. Es findet keine Reaktion der Stoffe an der Meßzelle selbst statt, da am Ende des Tests keine Reaktionsprodukte in der Zelle detektiert wurden.

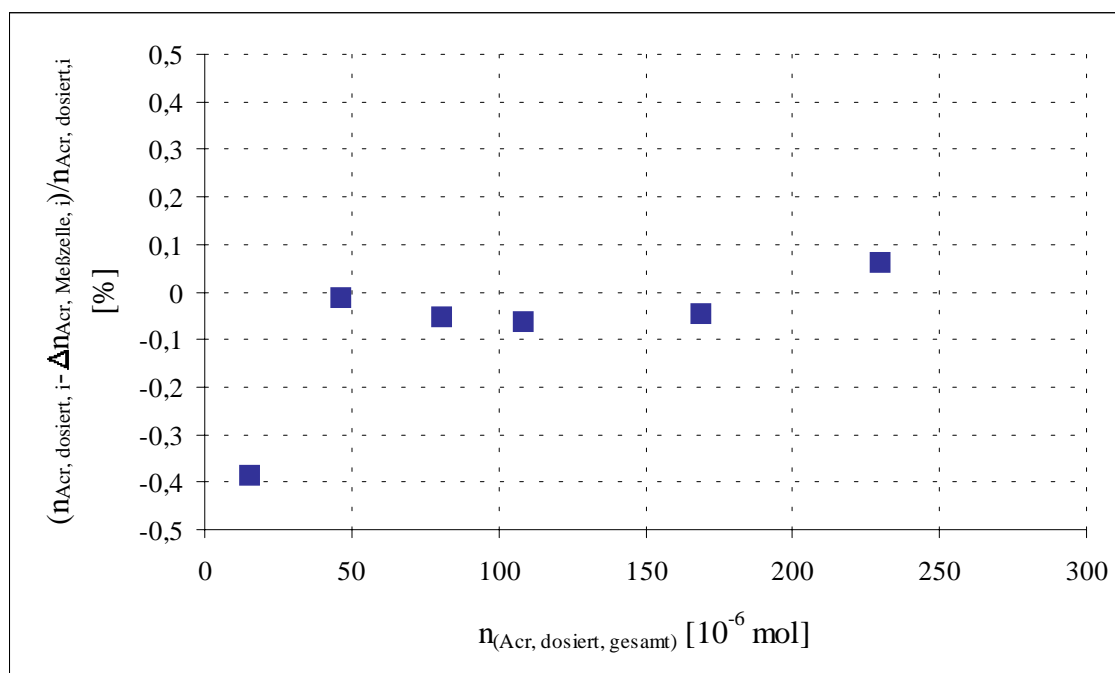


Abbildung 2-7: Dosiergenauigkeit und Adsorptionsverhalten der Apparatur

Das Analysensystem wurde durch Quantifizierung von Proben eines Acrylsäure-/ Argongemischs, die unterschiedliche Zeit in den Probeschleifen zwischengespeichert wurden, getestet. Acrylsäure wurde für diesen Test ausgewählt, da die Speicherung dieser Substanz aufgrund ihrer Polymerisationsneigung sowie ihres relativ hohen Siedepunktes am wahrscheinlichsten Probleme bereitet. Die Integrale der Acrylsäure-Signale, die zwischen einer und 20 Minuten in der Probenschleife gespeichert wurden, zeigten im Massenspektrum keine signifikante Veränderung.

2.5 Zusammenfassung

Die Sorptionsapparatur ermöglicht die Untersuchung der transienten Kinetik und des Adsorptions-/ Desorptionsverhaltens der Reaktanden unter Bedingungen, wie sie auch im industriellen Prozeß vorherrschen (p,T). Die zur Polymerisation neigenden ungesättigten Aldehyde und Säuren werden durch Verdampfung in Verdampferkammern in reiner Form in die Apparatur dosiert. Alle an der Reaktion beteiligten Stoffe mit der Ausnahme von

Wasser sind mit hoher Genauigkeit quantifizierbar. Dies ermöglicht die Berechnung der während der Umsetzung am Katalysator adsorbierten C-Äquivalente. Die Bestimmung der Meßzellen-Gasphasenzusammensetzung in kurzen Zeitintervallen wurde hierbei durch eine Zwischenspeicherung der Proben und konsekutiver Analyse mittels GC/MS erreicht. Die Probenahme und Analyse verläuft computergesteuert.

3 Ergebnisse der Experimente

Die stationären Experimente am Matrixphasenkatalysator zeigten, daß die Aktivität von Methacrolein nur 1/15 der Acrolein-Aktivität beträgt. Dies ist, bei leicht erhöhter Folgeoxidationsgeschwindigkeit der Methacrylsäure, die Hauptursache der geringen Selektivität bei der Methacrolein-Umsetzung zur entsprechenden Säure an dem Mischoxid-Katalysator (S ~ 50 %, Bedingungen: 1,25 % Mac, 7,25 % O₂, 12 % H₂O, 0,2 % Mas, T = 573 K, p_{Ges} = 0,2 MPa, siehe Abbildung 3-1).

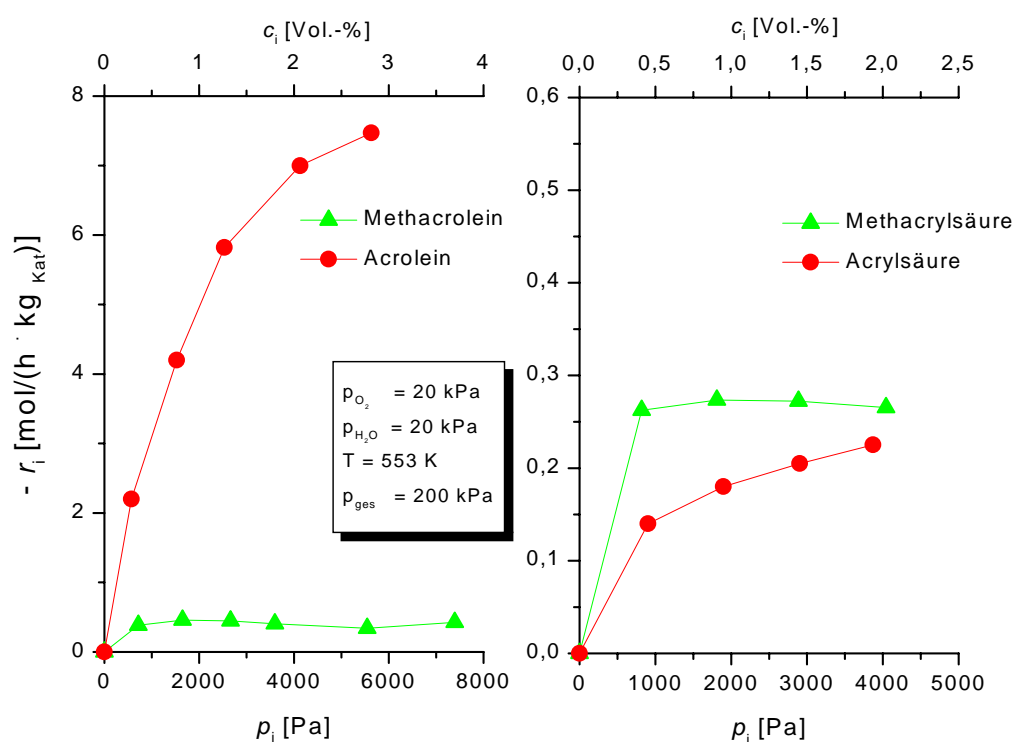


Abbildung 3-1: Vergleich der stationären Aktivität der Aldehyde und Säuren auf der Matrixphase [Petzoldt 1999]

Es galt nun, den entscheidenden Unterschied bei der Acrolein und Methacrolein-Umsetzung aufzuklären, um mit diesem Wissen den Katalysator gezielt zu modifizieren. Entsprechend der Ausführungen von Kapitel 2.1 kann ein verschiedenes Adsorptions-

verhalten der Stoffe (adsorbierte Menge, Adsorptionsstärke) und ein unterschiedliches Vermögen, Sauerstoff aus dem Katalysator zu aktivieren (Reduktionspotential der Adsorbate gegenüber dem Katalysator sowie dadurch bedingtes Reoxidationsvermögen des Kontakts) Ursache für die gefundenen Aktivitätsunterschiede sein. Dies wird anhand der in den folgenden Kapiteln dargestellten Sorptions- und Reaktionsstudien näher untersucht.

Da die Versuchsdurchführung vielfältig ist und die Ergebnisse aufeinander aufbauen, werden in den folgenden Kapiteln die Versuchsdurchführung und die Ergebnisse zusammen mit einer diskutierenden Auswertung dargestellt.

3.1 Verwendete Katalysatoren

Als Ausgang für die Katalysator-Variation diene die Aktivkomponente, die bei der technischen Acrylsäureherstellung Verwendung findet und die als Matrixphase bezeichnet wird [Recknagel 1994, Breiter 1996, Hibst 1997]. Sowohl der Vanadium- als auch der Wolfram-Gehalt dieser Matrixphase wurde variiert, auch wurde der Katalysator durch Beimischung von Cäsium und Phosphor verändert. Weiterhin wurden Experimente an Heteropolysäure-Katalysatoren (HPA) durchgeführt. In Tabelle 3-1 sind die in dieser Arbeit verwendeten Katalysatoren näher charakterisiert. Die angegebenen BET-Oberflächen wurden durch N₂-Tiefemperaturadsorption in der Apparatur bestimmt.

Tabelle 3-1: Verwendete Katalysatoren

Bezeichnung	Zusammensetzung	Aktivmasse % [w/w]	BET-Oberfläche [m ² /(gKat)]
Matrixphase (HP 615/4)	Mo _{0.71} V _{0.21} W _{0.08} O _x ¹	21	3,5
CsP-Mischoxid (HP 615/2)	Mo _{0.71} Cs _{0.03} P _{0.03} V _{0.21} W _{0.08} O _x	19,8	3,58
HP 435/1	Mo _{0.8} V _{0.09} W _{0.11} O _x	14,3	1,9
HP 435/2	Mo _{0.74} V _{0.16} W _{0.10} O _x	14,2	2
HP 435/3	Mo _{0.68} V _{0.23} W _{0.09} O _x	15,2	2,3
HP 435/4	Mo _{0.59} V _{0.33} W _{0.08} O _x	11,1	1,9
HP 671/1	Mo _{0.75} V _{0.215} W _{0.035} O _x	20,9	n.n.
HP 672/1	Mo _{0.71} V _{0.21} W _{0.08} O _x	21,4	n.n.
HP 673/1	Mo _{0.63} V _{0.18} W _{0.19} O _x	22,1	n.n.
HP 674/1	Mo _{0.56} V _{0.16} W _{0.28} O _x	20,4	n.n.
HP 675/1	Mo _{0.435} V _{0.13} W _{0.435} O _x	21,3	n.n.
HPA (MAS/A 80)	H ₃ CsPMo ₁₁ VO ₄₀	10,3	1,5

Alle Katalysatoren sind als Schalenkatalysatoren auf Steatit-Trägern (Durchmesser 2-3 mm) ausgeführt, die Präparation erfolgte durch die BASF AG.

Die Mischoxide wurden entsprechend der Patentspezifizierung EP 17000 hergestellt [BASF 1980]. Aus einer Lösung der Ammoniumsalze von Parawolframat, Metavanadat und Heptamolybdat wird die katalytisch aktive Mischoxidphase durch Sprühtrocknung bei 383 K gewonnen. Der erhaltene Feststoff wird anschließend mit Wasser verknetet, bei 413 K getrocknet und 2,5 h bei einer von 503 bis 623 K stufenweise ansteigenden Temperatur einer ersten Kalzinierung unterworfen. Dann wird der Katalysator bei 673 K weitere 2,5 h kalziniert. Das Material wird auf eine Teilchengröße kleiner 80 µm gemahlen. Zur Herstellung der Schalenkatalysatoren werden in einem Dragierkessel

¹ für die Berechnung des Sauerstoffgehalts wird zugrunde gelegt, daß Vanadium in der Oxidationsstufe +4 und alle anderen Kationen in ihrer höchsten Oxidationsstufe vorliegen

vorgelegte oberflächenraue, unporöse Steatitkugeln (\varnothing 2 mm) durch eine Düse mit Wasser besprüht und unter kontinuierlicher Zufuhr über eine Schüttelrinne mit dem Material beschichtet. Anschließend werden die beschichteten Steatitkugeln bei 383 K getrocknet. Die Schichtdicke beträgt ungefähr 50 bis 100 μm . Die Morphologie der Katalysatoren wurde anhand SEM untersucht. Die Proben bestehen aus Agglomeraten im Größenbereich von 500 – 1000 nm, die aus kleinen Kristalliten aufgebaut sind.

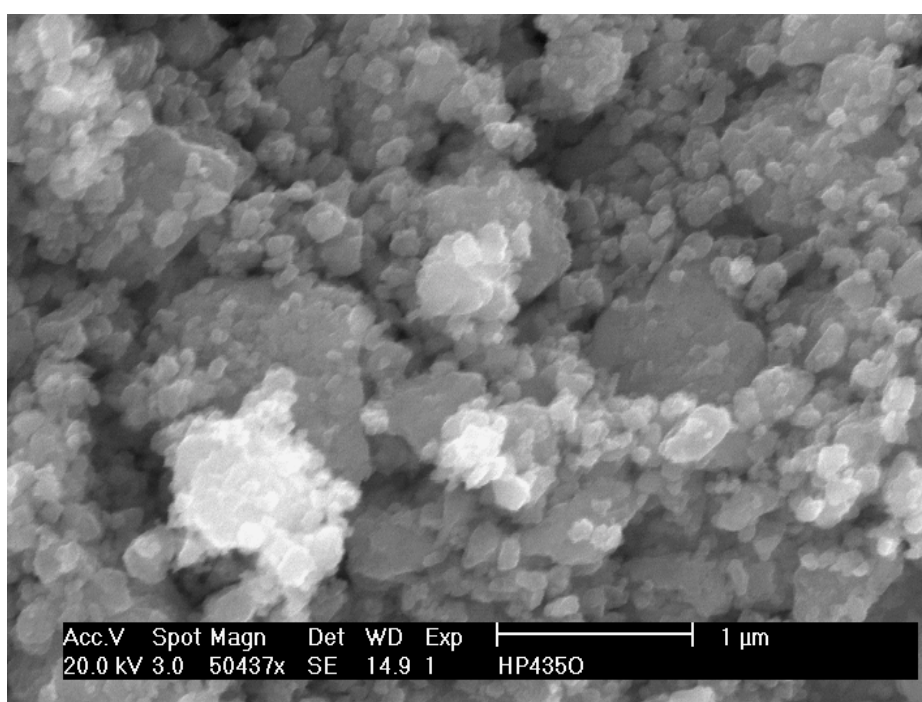


Abbildung 3-2: SEM-Aufnahme eines Mischoxid-Katalysators (HP 435/3)¹

Sowohl das XRD-Pulverdiffraktogramm, welches einen charakteristischen Intensitätsverlauf mit scharfem Röntgenreflex bei $d = 0,4$ nm und zusätzlich ausgeprägten breiten Reflexen zeigt, als auch hochauflösende TEM-Untersuchungen machen deutlich, daß das Mo-V-W-Oxid zu einem überwiegenden Anteil aus amorphem und schlecht geordnetem Material besteht (vgl. Kapitel 1.3.1).

¹ Die SEM-Messungen wurden im Arbeitskreis von Prof. Dr. Hahn, Fachbereich Materialwissenschaft durchgeführt

Der HPA-Katalysator wurde aus den Edukten Ammoniummolybdat und -vanadat, Phosphorsäure (76 %), Cäsiumnitrat und Salpetersäure (65 %) hergestellt. Die Stoffe wurden in genannter Reihenfolge in Wasser gelöst, durch Zugabe von Salpetersäure wurde ein pH-Wert von 1,5 – 1,8 eingestellt und der HPA-Katalysator ausgefällt. Nach Trocknung wird der Feststoff gemahlen und anschließend kalziniert (24 h Aufheizphase mit konstanter Heizrate auf 653 K, 5 h halten, Abkühlen im Luftstrom). Das Aufbringen auf den Träger erfolgt analog zu den Mischoxid-Katalysatoren.

3.2 Sorptionsverhalten der Reaktanden

Die Isothermen wurden durch Dosierung kleiner Stoffmengen im Abstand von einer Minute aufgenommen, die adsorbierten Mengen wurden über den Zelldruck vor der nächsten Dosierung errechnet. Die Messung erfolgt, um eine Überlagerung der Isothermen durch stattfindende Reaktionen weitgehend auszuschließen, am vorreduzierten Katalysator bei herabgesetzten Temperaturen. Vor der Erfassung des Desorptionsastes wurde anhand einer Analyse überprüft, ob sich während der Erfassung der Adsorptionsisotherme Reaktionsprodukte gebildet haben. In Vorversuchen wurde ermittelt, daß sich die Acrylsäure-Adsorptionsisothermen an einem Katalysator, der durch Wasserstoff bzw. Acrolein auf den gleichen Anfangsreduktionsgrad gebracht wurde, nicht signifikant unterscheiden. Deshalb wurde generell die einfacher durchführbare Wasserstoff-Reduktion zum Einstellen des Reduktionsgrades benutzt.

Die Berechnung der Katalysatorbelegung erfolgt unter der Annahme, daß der Platzbedarf eines adsorbierten Aldehyds bzw. der korrespondierenden Säure dem zweifachen Platzbedarf von adsorbiertem N₂ entspricht. Eine Monolage entspricht somit der adsorbierten Menge:

Gleichung 3-1

$$n_{ads,s} = \frac{OF_s}{x\sigma(N_2)N_a}$$

$n_{ads,s}$: spezifisch adsorbierte Stoffmenge bei Ausbildung einer Monolage in mol/(gKat)

OF_s : spezifische Oberfläche in m²/(gKat)

x : Platzbedarf des adsorbierten Teilchens relativ zu Stickstoff,
x = 2

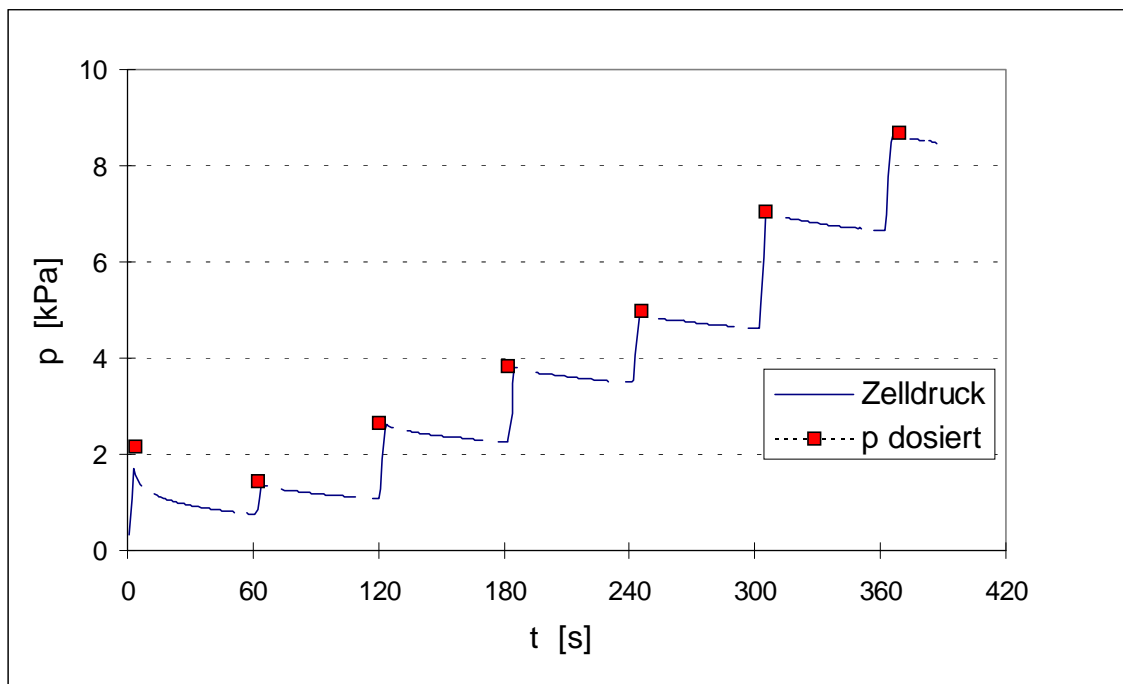
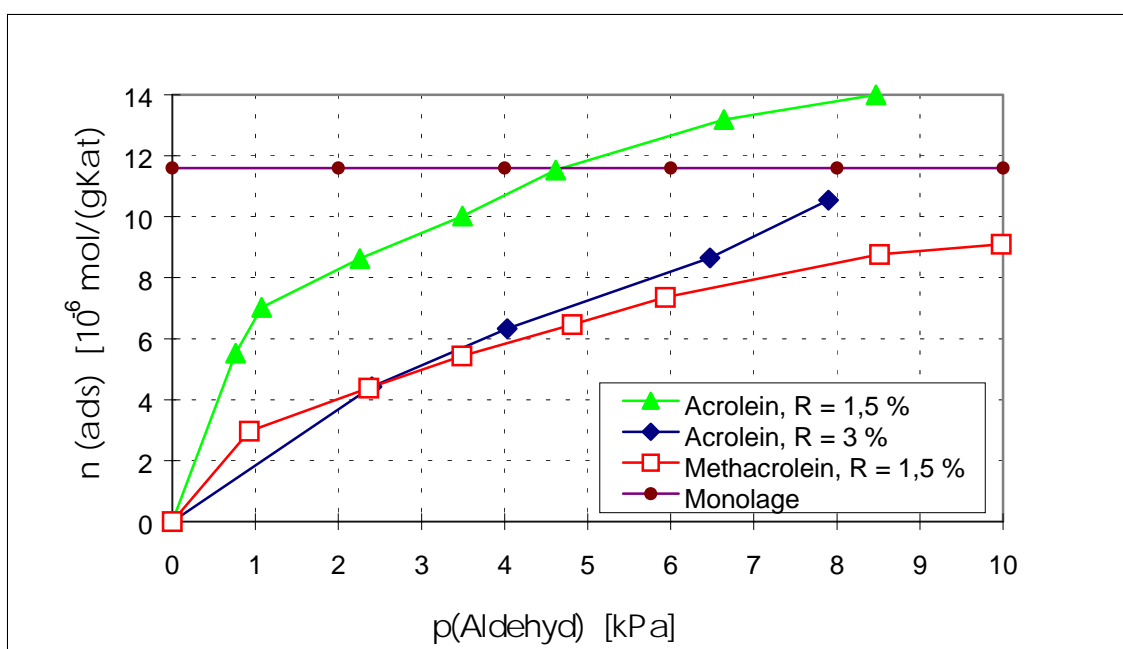
$\sigma(N_2)$: Platzbedarf von Stickstoff, $\sigma(N_2) = 1,609 \times 10^{-19} \text{ m}^2$

N_a : Avogadro-Konstante in mol⁻¹

3.2.1 Edukt-Adsorption an Mischoxid und HPA-Katalysatoren

Exemplarisch für die Aldehyd-Adsorption ist der Druckverlauf bei der Erfassung der Acrolein-Adsorption an einem Mischoxid in Abbildung 3-3 wiedergegeben. Nach einer deutlich ausgeprägten Adsorption zu Beginn des Versuchs fällt der Druck unabhängig von der Nachdosierung von Acrolein langsam und konstant ab, d.h. Acrolein wird scheinbar sehr langsam und stetig am Katalysator weiter angelagert. Auch bei Nachdosierung in größeren Zeitabständen wurde keine Einstellung eines Adsorptionsgleichgewichts festgestellt. Selbst beim Erfassen des Desorptionsasts durch Erniedrigung der Gasphasenkonzentration wird weiterhin Edukt am Katalysator angelagert.

Entsprechend steigen die aus dem Druckverlauf errechneten Isothermen stetig an. Abbildung 3-4 zeigt die „Adsorptionsisothermen“ von Acrolein und Methacrolein am Mischoxid-Katalysator bei T = 443 K. Der Zeitabstand, der zur Nachdosierung von Edukt und für die Berechnung der adsorbierten Menge verwendet wurde, betrug 60 s.


 Abbildung 3-3: Druckverlauf bei der Messung der Acrolein-Isotherme, $T = 443 \text{ K}$

 Abbildung 3-4: Edukt-Adsorption am Mischoxid, $T = 443 \text{ K}$

Die Acrolein-„Adsorptionsisotherme“ zeigt eine deutliche Abhängigkeit vom Reduktionsgrad. Die bei niedrigem Reduktionsgrad höhere Acrolein-Adsorption wird durch teilweise stattfindende Umsetzung auf dem Katalysator verursacht, entsprechend wurden Spuren von Acrylsäure nach der Erfassung der Adsorptionsisotherme in der Zelle detektiert. Somit gibt die bei niedrigem Reduktionsgrad gemessene Isotherme nicht nur die Adsorption von Acrolein wieder, sondern besteht aus der Summe von adsorbiertem Acrolein, von adsorbierter Acrylsäure und von auf dem Katalysator entstandenen Intermediaten. Im Gegensatz hierzu zeigten sich beim Methacrolein schon bei niedrigem Reduktionsgrad keine Umsetzungsprodukte in der Gasphase.

Bei höherem Reduktionsgrad wurden bei der Acrolein-Sorption keine Reaktionsprodukte in der Gasphase detektiert, die nun am Katalysator „adsorbierten“ Mengen von Acrolein und Methacrolein zeigen keine signifikanten Unterschiede.

Eine genaue Analyse der Experimente zeigt, daß die mit konstanter Geschwindigkeit zunehmende Belegung des Katalysators (siehe Abbildung 3-3) nicht durch Edukt-Adsorption verursacht werden kann. Unter der Annahme einer molekularen Adsorption ergibt sich eine zeitliche Zunahme der adsorbierten Menge nach:

$$r_{Acr,ads} = k_{ads} p_{Acr} (1 - \Theta) - k_{des} \Theta$$

Da auch bei Erniedrigung des Acrolein-Partialdrucks der Zellendruck weiter sinkt, spielt die Desorption bei obigen Untersuchungen keine Rolle. Eine auch bei bereits großen Adsorbatmengen konstante Adsorptionsrate kann nach obiger Gleichung nur dann beobachtet werden, wenn sehr viele Adsorptionsplätze vorhanden sind und die Adsorption stark aktiviert ist (kleines k). Die Anzahl der Plätze ist bei einer Chemisorption jedoch durch die Monolagenbelegung begrenzt, auch ist eine hohe Aktivierungsenergie bei einer Chemisorption unter den verwendeten Meßbedingungen sehr unwahrscheinlich. Die Adsorptionsgeschwindigkeit müßte zudem linear vom Partialdruck abhängen. Bei der Erfassung der Isothermen erfolgte die Zunahme in der Adsorption

hingegen scheinbar unabhängig von $p(\text{Acr})$. Die experimentellen Beobachtungen können somit nicht durch Adsorptionsvorgänge plausibel erklärt werden.

Vielmehr muß eine langsam stattfindende Oligomerbildung auf dem Katalysator als Ursache des Druckabfalls und des daraus errechneten Isothermenverlaufs diskutiert werden. Gasiun kommt zu dem Schluß, daß die von ihm volumetrisch bestimmten Acrolein-Adsorptionsisothermen an Mischoxid-Katalysatoren durch Polymerisationsreaktionen überlagert werden, Zentren der Polymerisation stellen niedervalente Übergangsmetallionen dar [Gasiun 1987, Rellen 1974].

Das Edukt liegt durch die Adsorption in einer aktivierten Form am Katalysator vor. Da die Sauerstoffaktivität am Katalysator aufgrund seiner Vorreduktion und der niedrigen Temperatur gering ist, lagert sich höchstwahrscheinlich an diesem aktivierten Adsorbat weiteres Acrolein unter der Ausbildung von höhermolekularen Addukten an. Hinweise für die Bildung von Oligomeren zeigten sich auch in der bereits beschriebenen Erfassung des Desorptionsasts. Bei einer Erniedrigung der Edukt-Partialdrücke wurde keine Desorption festgestellt, sondern die Anlagerung am Katalysator schritt weiter fort. Dies zeigt eindeutig, daß die Edukt-Isothermen durch Reaktionen am Katalysator verfälscht werden.

Eine Bestimmung der Größe des Bereichs, an denen die Edukte für die Umsetzung aktiviert werden, ist deshalb anhand der hier ermittelten Isothermen nicht möglich (vgl. Diskussion, Kapitel 4.1.1).

In Abbildung 3-5 sind die Edukt-Adsorptionsisothermen an der HPA gezeigt ($T = 473 \text{ K}$). Im Gegensatz zur Acrolein-Adsorption am Mischoxid wurden hier bei geringem Reduktionsgrad keine Reaktionsprodukte in der Gasphase detektiert. Die relativ zur Monolage adsorbierte Eduktmenge ist im Vergleich zum Mischoxid-Katalysator sehr gering, ein Unterschied zwischen den Edukten ist nicht sichtbar. Bei der Erniedrigung der Edukt-Partialdrücke zeigte sich, daß die ausgebildeten Adsorbate unter der Meßbedingungen nicht desorbiert werden.

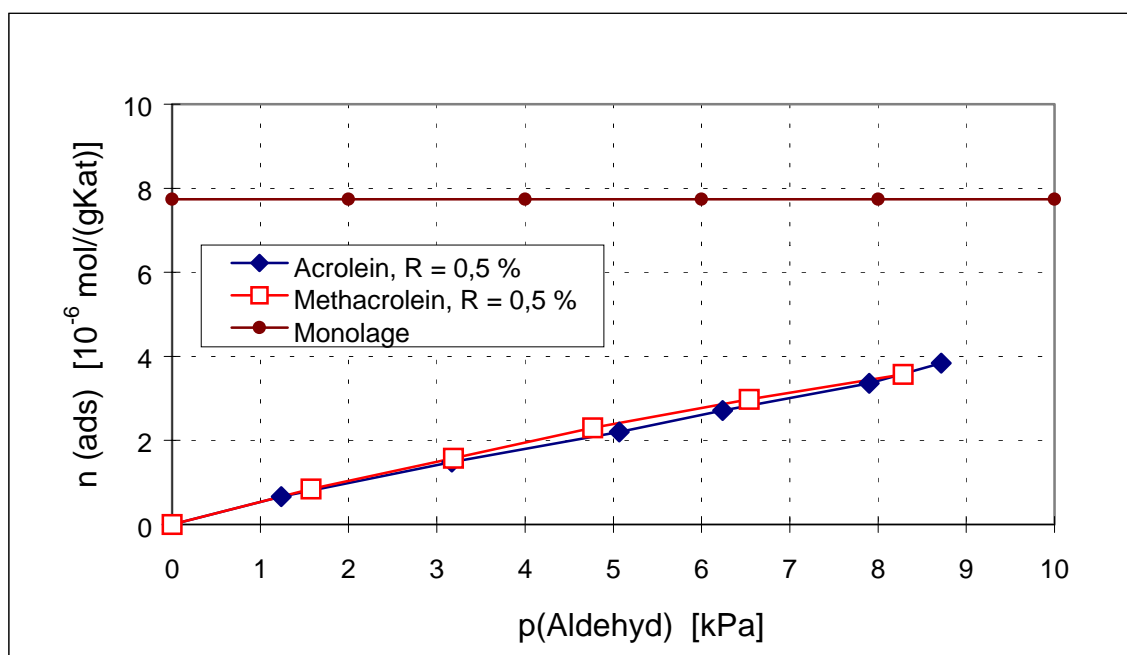


Abbildung 3-5: Edukt-Adsorption an der HPA, $T = 473$ K.

Unter Berücksichtigung der oben genannten Argumente muß auch an der HPA eine Beeinflussung der bestimmten Isothermen durch Oligomerbildung in Betracht gezogen werden.

3.2.2 Produkt-Adsorption an Mischoxid und HPA-Katalysatoren

Bei der Erfassung der Säure-Adsorptionsisothermen am Mischoxid wurden bereits bei geringem Katalysator-Reduktionsgrad keine Umsetzungsprodukte in der Gasphase detektiert. Eine Verfälschung der Säure-Adsorptionsisothermen durch langsame Oligomerbildung kann ausgeschlossen werden, da der Zellendruck wenige Sekunden nach der Säure-Aufdosierung einen konstanten Wert annimmt. Die Größe der Bereiche, an denen die Säuren adsorbieren, konnte deshalb genau bestimmt werden.

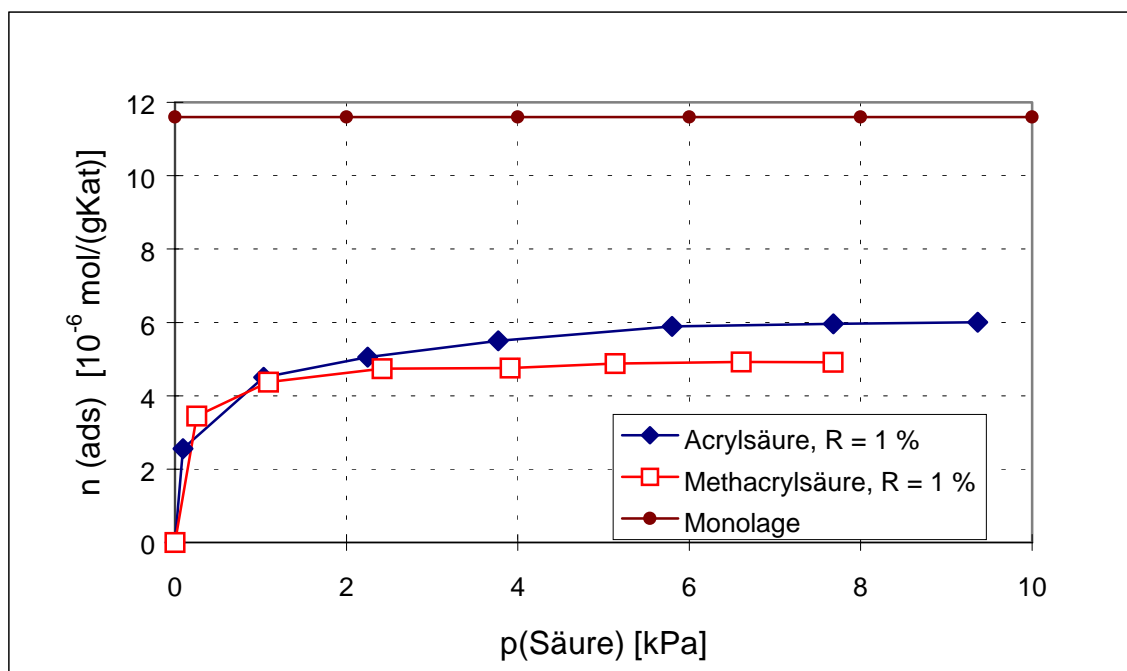


Abbildung 3-6: Säure-Adsorptionsisothermen am Mischoxid, $T = 443 \text{ K}$

Die Adsorption beider Säuren liegt bei etwa der Hälfte der Monolagenbelegung. Während die Acrylsäure-Belegung bei einem Säurepartialdruck von 4 kPa und mehr noch deutlich zunimmt, ist die Methacrylsäure-Belegung bereits bei einem Partialdruck von 2 kPa abgeschlossen. In Abbildung 3-7 ist dies durch die Auftragung der adsorbierten Stoffmengen relativ zu ihrer Sättigungsmenge verdeutlicht.

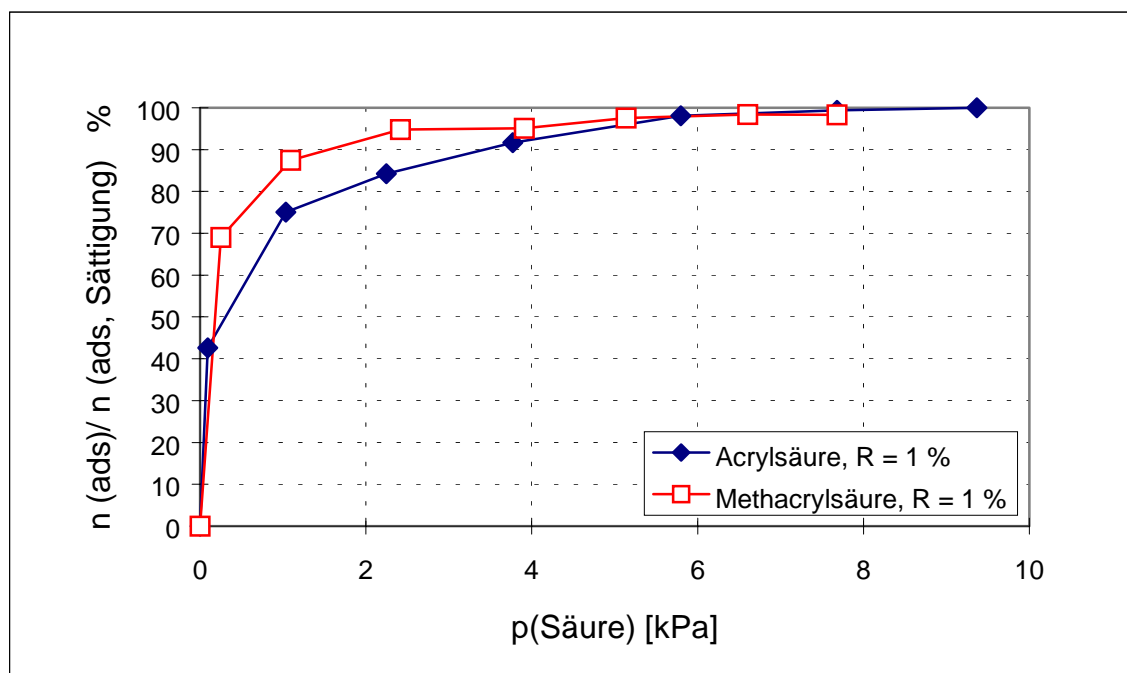


Abbildung 3-7: Adsorption der Säuren am Mischoxid-Katalysator relativ zur Sättigungsmenge, $T = 443 \text{ K}$

Bei der Erfassung des Desorptionsastes wurde in etwa $1/3$ der adsorbierten Acrylsäure desorbiert, die Methacrylsäure zeigt hierbei einen größeren irreversibel gebundenen Anteil. Der im Vergleich zur Acrylsäure steilere Isothermenverlauf und ein größerer, irreversibel gebundener Anteil bei vergleichbarer Sättigungsbelegung weist auf die Ausbildung eines fester gebundenen Methacrylsäure-Adsorbats hin.

Eine genauere Auswertung der Isothermen erfolgte anhand eines Langmuir-Modells. Im Falle der Methacrylsäure wurde die Adsorptionsisotherme unter der Annahme einer dissoziativen Adsorption an einem Zentrum gut beschrieben:

Gleichung 3-2

$$n_{ads,s} = \frac{L(Kp)^{0,5}}{1 + (Kp)^{0,5}}$$

- $n_{ads,s}$: spezifisch adsorbierte Stoffmenge in 10^{-6} mol/(gKat)
 L : Anzahl der Adsorptionszentren in 10^{-6} mol/(gKat)
 K : Langmuir Gleichgewichtskonstante in kPa^{-1}
 p : Partialdruck in [kPa]

Der Verlauf der Acrylsäure-Isotherme deutet auf zwei verschiedenartige Zentren hin, die sich in ihrer Adsorptionsstärke stark unterscheiden. Die Anpassung erfolgte dementsprechend unter der Annahme, daß der Isothermenverlauf durch die Summe der Adsorption an zwei verschiedenen Zentren zustande kommt.

Gleichung 3-3

$$n_{ads,s} = \frac{L_1(K_1p)^{0,5}}{1 + (K_1p)^{0,5}} + \frac{L_2(K_2p)^{0,5}}{1 + (K_2p)^{0,5}}$$

- $n_{ads,s}$: spezifisch adsorbierte Stoffmenge in 10^{-6} mol/(gKat)
 $L_{1,2}$: Anzahl der Adsorptionszentren in 10^{-6} mol/(gKat)
 $K_{1,2}$: Langmuir Gleichgewichtskonstante der Zentren in kPa^{-1}
 p : Partialdruck in [kPa]

Abbildung 3-8 gibt die Langmuir-Auswertung der Isothermen wieder:

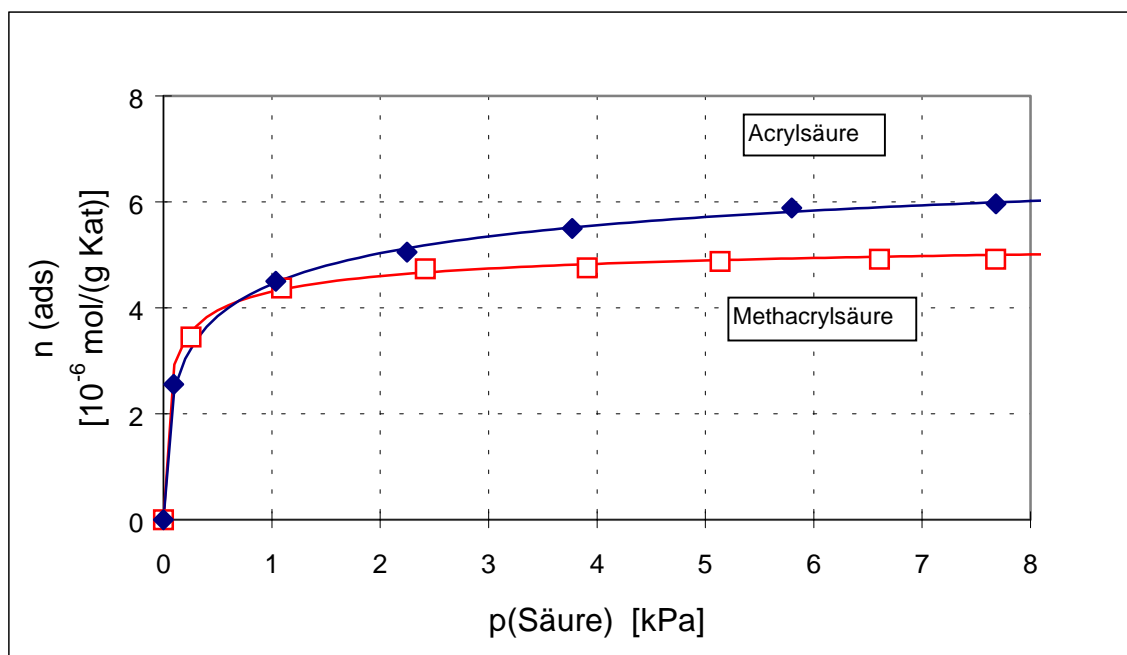


Abbildung 3-8: Langmuir-Auswertung der Säure-Adsorption am Mischoxid, $T = 443 \text{ K}$, die Punkte stellen Meßwerte dar, die Linien sind errechnet

Tabelle 3-2: Parameter der Langmuir-Auswertung

Substanz	Methacrylsäure	Acrylsäure	
		Zentrum 1	Zentrum 2
$K \text{ [kPa}^{-1}\text{]}$	13	10	1
$L \text{ [} 10^{-6} \text{ mol/(gKat)}\text{]}$	5,5	2,5	5,1
$\Delta G_{\text{Ads}} \text{ [kJ/mol]}$	-26,4	-25,4	-17

Die Langmuir-Auswertung bestätigt eine bei der Methacrylsäure größere Gleichgewichtskonstante mit entsprechend fester gebundenem Adsorbat und einer höheren freien Adsorptionsenthalpie ΔG_{Ads} (bezogen auf den Standarddruck von 1 bar und $T = 443 \text{ K}$). Dies deutet auf eine Adsorption der Säuren an anderen Zentren des Katalysators, vermutlich unter Ausbildung einer anderen Adsorbatgeometrie hin. Weitere Hinweise für die Adsorption der Säuren an unterschiedlichen Zentren ergaben stationäre kinetische Messungen. Hier zeigte sich, daß die Umsetzung der Methacrylsäure durch die

Gegenwart von Acrylsäure nicht beeinflusst wird, d.h. daß die Säuren nicht konkurrierend adsorbieren [Petzoldt 1998]. Des weiteren ist die Umsetzungsgeschwindigkeit der Methacrylsäure im Gegensatz zur Acrylsäure stark vom Wasser-Partialdruck abhängig.

Die Belegung des Katalysators mit den Säuren spiegelt sich im Aktivitätsverlauf der stationären Säureoxidation wider, wie in Abbildung 3-1 ersichtlich ist. Ab einem Partialdruck, an dem die Methacrylsäureadsorption an der Katalysator-Oberfläche abgeschlossen ist, kann die Reaktionsgeschwindigkeit auch durch weitere Erhöhung der Säurekonzentration in der Gasphase nicht mehr gesteigert werden. Alle aktiven Zentren, an denen diese Säure umgesetzt wird, sind besetzt. Die Reaktion verläuft nun nach nullter Ordnung bezüglich der Säure, eine Steigerung der Säure-Umsetzungsgeschwindigkeit ist nur über eine Erhöhung der Sauerstoffaktivität an diesen Zentren möglich.

Im Falle der Acrylsäure findet die Adsorption an zwei unterschiedlichen Zentren statt, es resultiert eine Belegung, die bereits bei kleinem Partialdruck stark ansteigt und zusätzlich bis zu großen Partialdrücken weiter zunimmt. Entsprechend einer Zunahme der Belegung der Aktivzentren nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Säure bei der stationären Umsetzung noch bei hohen Säurepartialdrücken zu.

Die Produkt-Adsorptionsisothermen an einer HPA vervollständigen die Messungen (siehe Abbildung 3-9). Ebenfalls spiegelt sich das Sorptionsverhalten im stationären Experiment wieder: Entsprechend der gemessenen Isothermenverläufe wird eine Zunahme der stationären Säure-Oxidationsgeschwindigkeiten mit zunehmendem Säure-Partialdruck gefunden (siehe Abbildung 3-10).

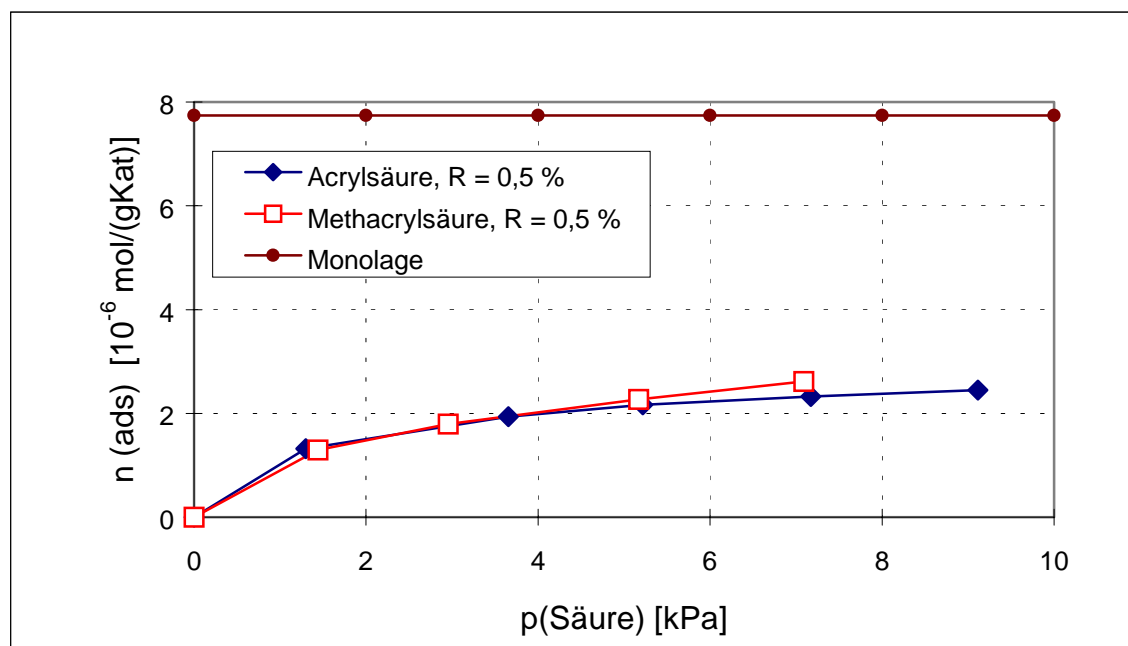
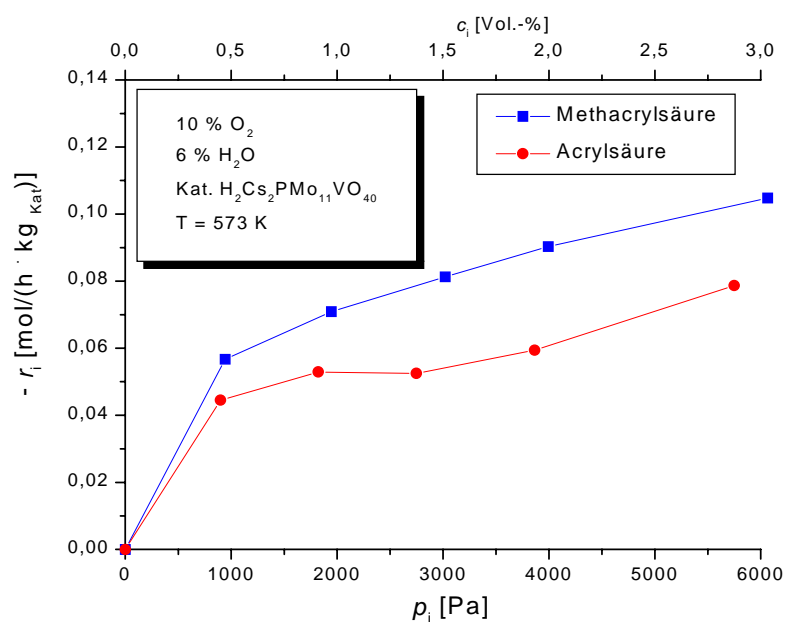


Abbildung 3-9: Säure-Adsorption an einer HPA, T = 473 K


 Abbildung 3-10: Stationäre Umsetzung von Acryl- und Methacrylsäure am HPA-Kontakt
 [Petzoldt 1999]

3.2.3 Adsorption von Wasser am Mischoxid als Funktion des Reduktionsgrades

Ein Erklärungsansatz für den positiven Einfluß der Wasserzugabe bei der Umsetzung der Aldehyde besteht in einer katalytischen Wirkung des Wassers auf die Reoxidation des Katalysators (vgl. Kapitel 1.3.3.4). Voraussetzung für eine katalytische Wirkung von Wasser beim Sauerstoffeinbau ist, daß Wasser benachbart zu oder direkt an den zu oxidierenden Zentren adsorbiert. Zur näheren Untersuchung wurden deshalb Wasser-Adsorptionsisothermen bei unterschiedlichem Katalysator-Reduktionsgrad erfaßt.

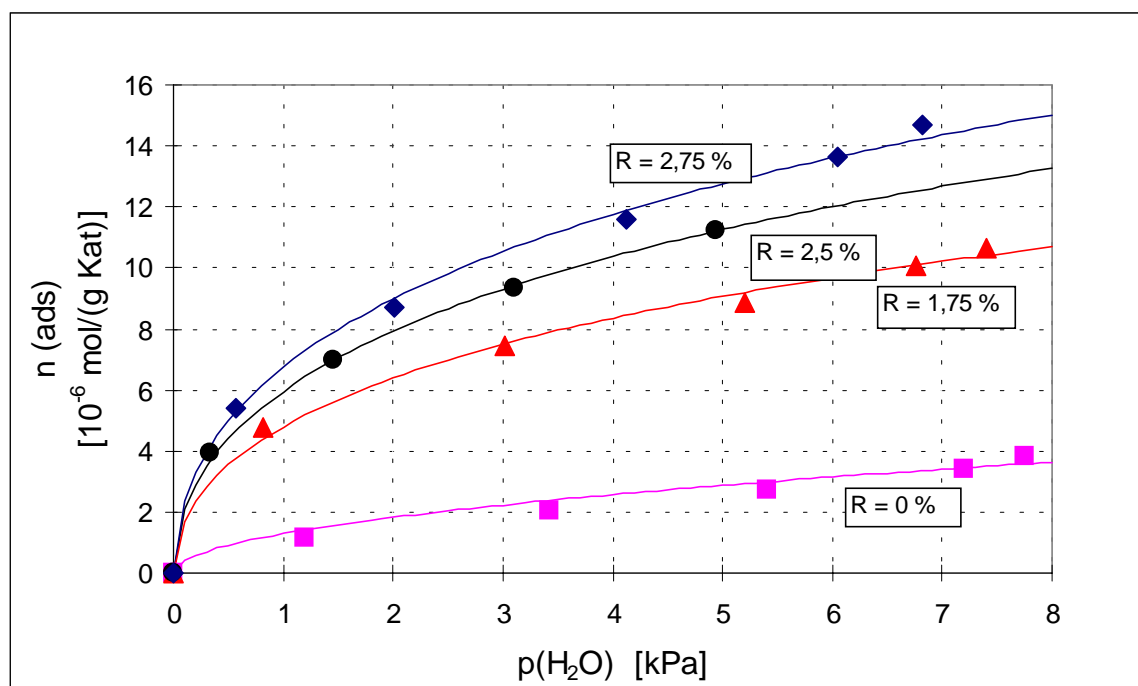


Abbildung 3-11: Wasser-Adsorption am Mischoxid in Abhängigkeit des Reduktionsgrades, $T = 573 \text{ K}$, Punkte stellen Meßwerte dar

Die Adsorption nimmt mit steigendem Katalysator-Reduktionsgrad deutlich zu. Da die BET-Oberfläche bei diesen Reduktionsgraden unverändert ist (siehe 3.5.1.5), deutet dies auf die Wasser-Adsorption an reduzierten Oberflächenzentren hin. Die durchgezogenen Linien in der Abbildung stellen die nach Gleichung 3-2 errechneten Adsorptionsisothermen auf der Grundlage einer dissoziativen Wasser-Adsorption dar.

Hierbei wurde angenommen, daß sich die Gleichgewichtskonstante der Wasser-Adsorption bei den reduzierten Katalysatoren nicht unterscheidet. Diese Annahme ist berechtigt, da vereinfacht davon ausgegangen werden kann, daß sich mit zunehmendem Reduktionsgrad nur die Anzahl, nicht aber die Adsorptionsenergie der Zentren ändert. Die dissoziative Chemisorption an den reduzierten Zentren kann wie folgt veranschaulicht werden.



Hierbei stellt M ein Metallkation dar.

Im Gegensatz dazu konnte die Adsorption am voll oxidierten Katalysator nur mit einer sehr kleinen Gleichgewichtskonstante beschrieben werden. Dies ist im Einklang mit der von Stradella et al. gemachten experimentellen Beobachtung, daß die Adsorptionsenthalpie von Wasser an einem hochoxidierten Molybdänoxid im Vergleich zu einem reduzierten Katalysator um ein Vielfaches geringer ist [Stradella 1983]. Auch ist eine dissoziative Chemisorption von Wasser, die im Vergleich zu molekularer Adsorption eine größere Gleichgewichtskonstante aufweist, nur an koordinativ ungesättigten, reduzierten Metallzentren möglich.

Tabelle 3-3: Parameter der Langmuir-Auswertung, Wasser-Adsorption am Mischoxid als Funktion des Reduktionsgrads:

R [%]	0	1,75	2,5	2,75
K [kPa ⁻¹]	(5,2E-7)	0,03	0,03	0,03
L [10 ⁻⁶ mol/(gKat)]	(1000)	32	40	45

Die Langmuir-Auswertung legt nahe, daß die mit steigendem Reduktionsgrad zunehmende Wasser-Adsorption durch eine erhöhte Anzahl der Adsorptionszentren bedingt wird. Die Adsorption muß deshalb direkt an oder benachbart zu den reduzierten Zentren

stattfinden und kann aufgrund der räumlichen Nähe Einfluß auf deren Reoxidation ausüben (vergleiche Kapitel 3.5.3.3). Die aus den K-Werten berechneten freien Adsorptionsenthalpien betragen $\Delta G_{\text{Ads}} = -5,2 \text{ kJ/mol}$ (bezogen auf 1 bar und $T = 573 \text{ K}$).

3.2.4 Vergleichende Methacrylsäure-Adsorption an verschiedenen Mischoxid-Katalysatoren

In stationären Experimenten wurde festgestellt, daß ein Cs,P-dotiertes Mischoxid der Stöchiometrie $\text{Mo}_{0.71}\text{V}_{0.21}\text{W}_{0.08}\text{Cs}_{0.03}\text{P}_{0.03}\text{O}_x$, (HP 615/2) eine im Vergleich zur undotierten Matrixphase erhöhte Selektivität bei der Methacrolein-Umsetzung besitzt. Dies konnte auf eine verminderte Methacrylsäure-Oxidation am dotierten Katalysator zurückgeführt werden (siehe Kapitel 3.5.2.3).

Ursache dafür kann eine Herabsetzung der Anzahl der Säure-Oxidationszentren auf dem Katalysator oder eine Verminderung ihrer Aktivität sein. Da Rückschlüsse bzgl. einer verminderten Anzahl von Aktivzentren anhand von Sorptionsmessungen vorgenommen werden können, wurde die Methacrylsäureadsorption an der Matrixphase und dem Cs,P-Katalysator vergleichend untersucht.

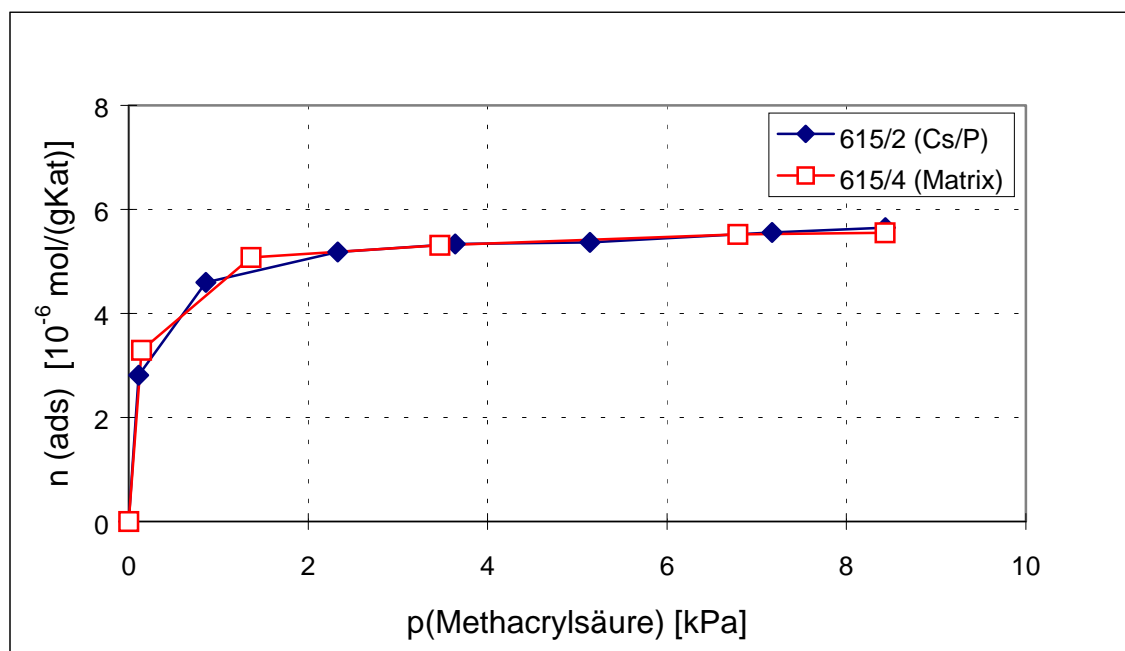


Abbildung 3-12: Vergleich der Methacrylsäure-Adsorption an der Matrixphase und der Cs,P-dotierten Matrixphase, $T = 443 \text{ K}$

Da sich die BET-Oberflächen der beiden Katalysatoren nicht signifikant unterscheiden, sind die pro Katalysatormasse adsorbierten Säuremengen direkt vergleichbar. Im Säure-Adsorptionsverhalten weisen die Katalysatoren keine Unterschiede auf. Dies legt es nahe, daß nicht eine unterschiedliche Anzahl, sondern eine beim Cs,P-Katalysator verminderte Aktivität der Säurezentren dessen verminderte Säureoxidation bedingt. Aussagen bzgl. der verminderten Aktivität können durch Reoxidationsexperimente getroffen werden. (siehe Kapitel 3.5.2.3).

3.3 Bestimmung des Reduktionsvermögens der Edukte/ Produkte gegenüber dem Katalysator

3.3.1 Mischoxid-Katalysator

3.3.1.1 Edukt-Umsetzung

Die Menge und Aktivität des am Katalysator für die Partialoxidation eines Edukt-Adsorbats verfügbaren Sauerstoffs kann sich durch verschiedene Anzahl und Art der Eduktadsorptionsplätze als auch durch die Adsorptionsgeometrie des Edukts stark unterscheiden. Aussagen bzgl. der Sauerstoffaktivität am Katalysator bei der Umsetzung der verschiedenen Edukte können in transienten Experimenten durch Edukt-Dosierung auf den Katalysator unter Ausschluß von Gasphasensauerstoff gewonnen werden.

Die Versuche wurden bei herabgesetzter Temperatur ($T = 473 \text{ K}$) durchgeführt. Da die Sauerstoffbeweglichkeit bei dieser Temperatur gering ist [Gai-Boyes 1992], kann davon ausgegangen werden, daß während des Versuchs die durch das Substrat reduzierten Katalysatorzentren nicht durch Sauerstoffdiffusion aus tieferen Schichten des Katalysators wieder reoxidiert werden. Somit ermöglichen die Versuche Rückschlüsse auf die Aktivität des Sauerstoffs an der Katalysatoroberfläche.

In den folgenden Abbildungen werden die Konzentrationen und die Katalysator-Belegung in C_3 - bzw. C_4 -Äquivalenten angegeben.

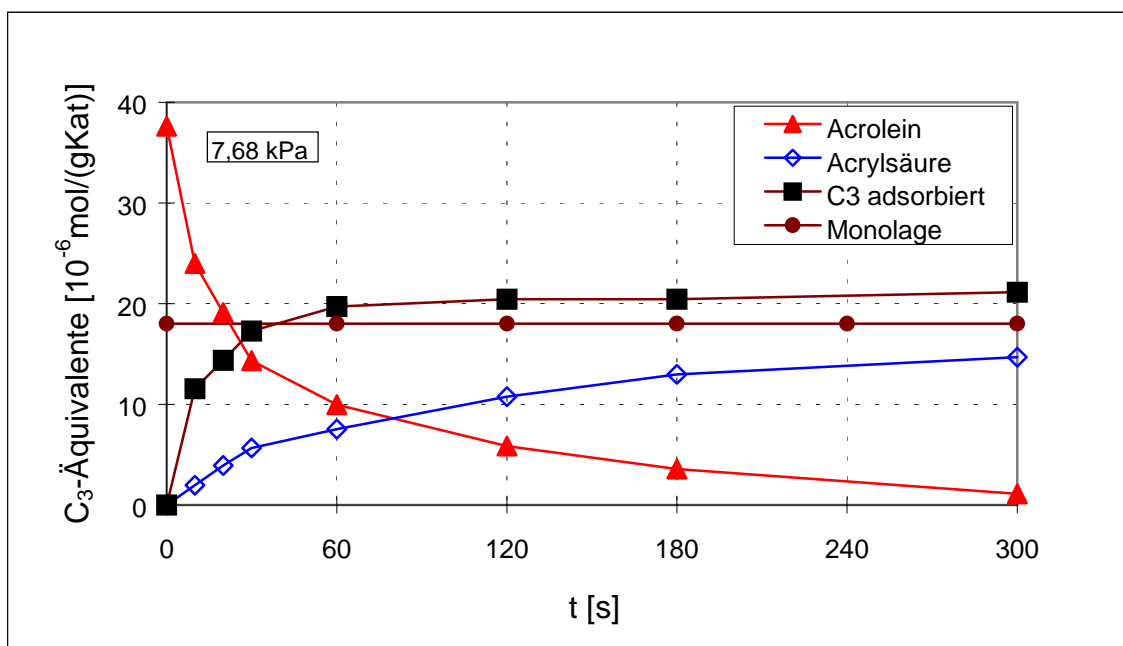


Abbildung 3-13: Acrolein-Aufgabe auf einen Mischoxid-Katalysator, $R_0 = 0,5 \%$,
 $T = 473$ K

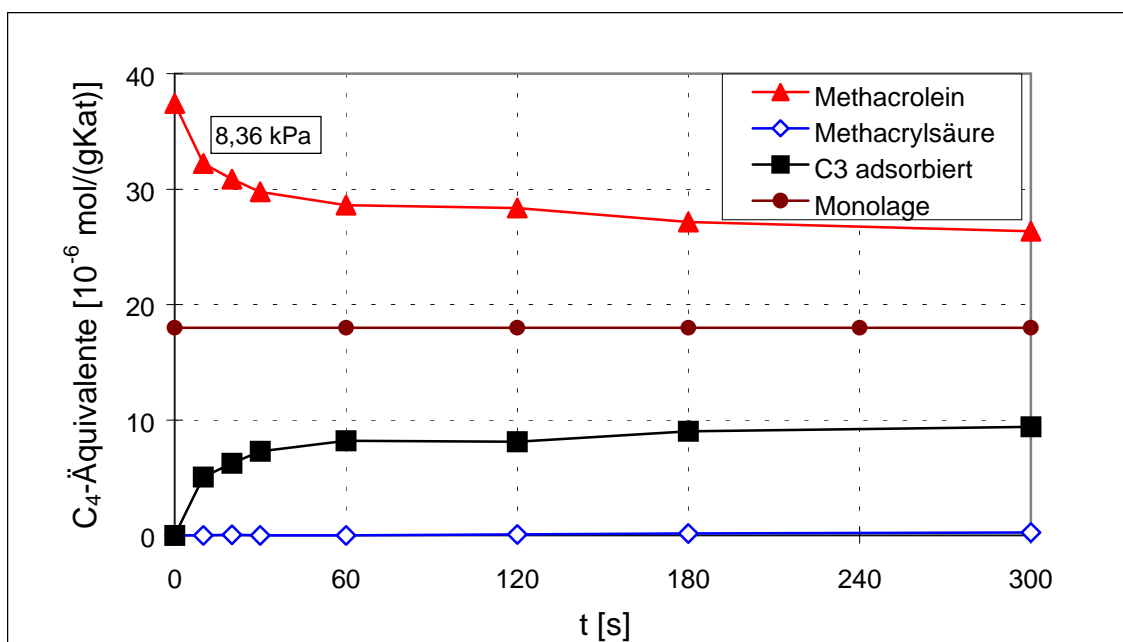


Abbildung 3-14: Methacrolein-Aufgabe auf einen Mischoxid-Katalysator, $R_0 = 0,5 \%$,
 $T = 473$ K

Es wird deutlich, daß Acrolein selbst bei herabgesetzten Temperaturen und bei fortschreitender Katalysator-Reduktion noch in der Lage ist, beträchtliche Sauerstoffmengen für die Säurebildung zu aktivieren. Methacrolein aktiviert insgesamt nur geringe Sauerstoffmengen aus dem Katalysator, die Umsetzung stoppt bereits bei niedrigem Reduktionsgrad nahezu vollständig. Unter diesen Bedingungen wurden nur Spuren an Methacrylsäure in der Gasphase detektiert.

Die bei der Eduktumsetzung vom Katalysator abgegebene Sauerstoffmenge kann zur weiteren Verdeutlichung näherungsweise bilanziert werden. Berücksichtigt werden hierbei die entstehenden Produkte (Meth)-Acrylsäure, CO, CO₂ und HOAc.

Gleichung 3-4

$$\Delta n_{o,Kat} = \sum_i x_i n_i - x_a n_a$$

$\Delta n_{o,Kat}$: Stoffmengenveränderung an Katalysatorsauerstoff durch die Reaktion
x_i	: stöchiometrischer Koeffizient von Sauerstoff im Reaktionsprodukt i
n_i	: Stoffmenge des Reaktionsprodukts i in der Gasphase
x_a	: stöchiometrische Koeffizient von Sauerstoff im Edukt (= 1 bei (Meth)-Acrolein)
n_a	: die durch Produktbildung umgesetzte Menge an Edukt, berechnet über eine C-Bilanz der Produkte

In Abbildung 3-15 sind die vom Mischoxid abgegebenen Sauerstoffmengen bei der Acrolein- und Methacrolein-Umsetzung wiedergegeben. Die Katalysatormasse und die aufdosierte Eduktmenge war bei den Versuchen gleich.

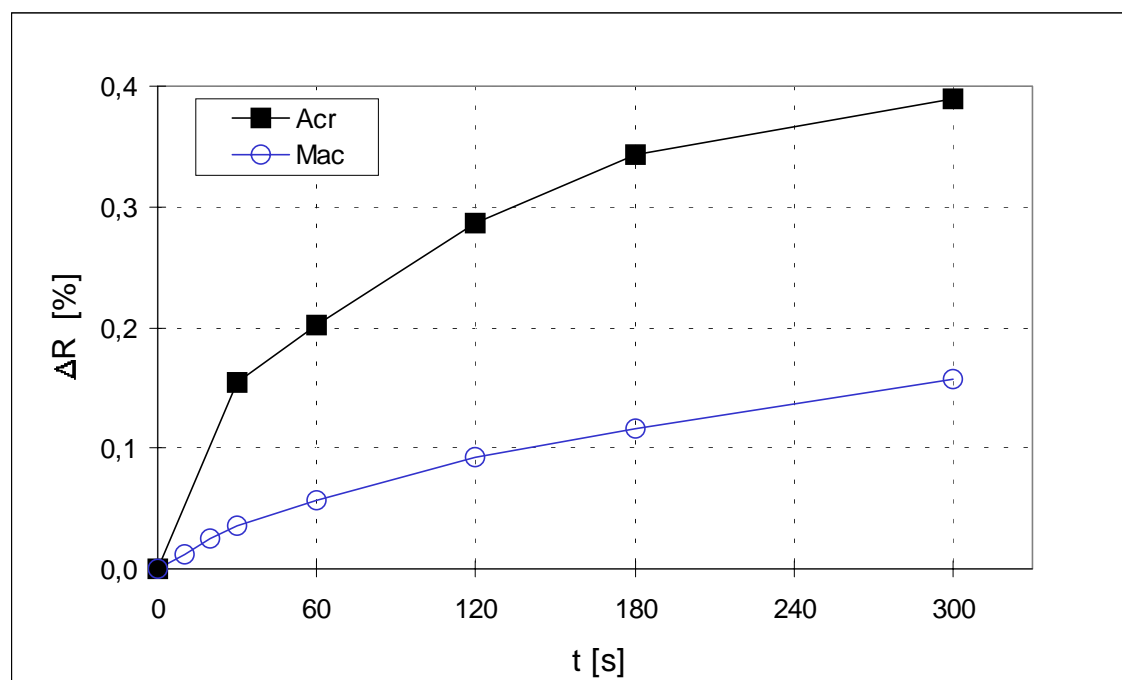


Abbildung 3-15: Veränderung des Katalysator-Reduktionsgrads bei der Umsetzung von Acrolein und Methacrolein am Mischoxid, $T = 473 \text{ K}$

Die Abbildung verdeutlicht, daß der Katalysator für die Umsetzung von Acrolein eine wesentlich höhere Sauerstoffaktivität besitzt als für das Edukt Methacrolein. Der Katalysator ist in der Lage, für dieses Edukt auch bei fortgeschrittener Reduktion beträchtliche Sauerstoffmengen zur Verfügung zu stellen.

Da der Sauerstoffgehalt der gebildeten Adsorbate nicht genau bestimmt werden kann, wird bei der Bilanzierung näherungsweise davon ausgegangen, daß sich der Katalysator-Reduktionsgrad durch die Adsorbatausbildung nicht ändert. Dies führt dazu, daß die Veränderung des Katalysator-Reduktionsgrads bei der Acrolein-Umsetzung zu niedrig abgeschätzt wird, da ein beträchtlicher Anteil der bei der Reaktion gebildeten Acrylsäure am Katalysator adsorbiert ist (vgl. Kapitel 3.2.2). Im Falle der Methacrylsäure-Umsetzung kann davon ausgegangen werden, daß aufgrund geringer Säurebildung und einer stärker ausgeprägten Folgeoxidation insgesamt weniger Adsorbate mit höherem Sauerstoffgehalt am Katalysator gebunden sind. Deshalb sind höchstwahrscheinlich die Unterschiede in der zeitlichen Veränderung des Reduktionsgrads bei der Umsetzung der

Edukte noch größer als obige Abbildung verdeutlicht. Hier muß auch berücksichtigt werden, daß die zeitliche Veränderung des Reduktionsgrads bei der Acrolein-Umsetzung nach 180 s deutlich abflacht, da das Edukt bereits nahezu vollständig umgesetzt wurde (vgl. Abbildung 3-13).

Wie bereits in Kapitel 2.1 beschrieben wurde, kann eine veränderte Sauerstoffaktivität durch die verfügbare Sauerstoffmenge bzw. seine Übertragungsgeschwindigkeit als auch durch die Anzahl der oxidierbaren Edukt-Adsorbate bedingt werden. Diese Fälle können auf alleiniger Basis der oben gezeigten Experimente nicht genauer unterschieden werden. Jedoch sind mit den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten bzgl. des Katalysator-Reduktionsgrads von Ausbauproben und den mechanistischen Untersuchungen detaillierte Aussagen möglich (vgl. Kapitel 3.4, 3.5.4.1 und Kapitel 4).

Anhand der Katalysatorbelegung wird deutlich, daß bei der Acrolein-Umsetzung die Oberfläche mit Edukt, Produkt und Intermediaten voll belegt ist. Im Falle des Methacroleins beträgt die Belegung nur etwa 50 % (detaillierte Auswertung der Katalysatorbelegung, siehe Kapitel 3.4).

3.3.1.2 Produkt-Umsetzung

Im stationären Experiment wird die Methacrylsäure an der Matrixphase stärker oxidiert als die Acrylsäure (vgl. Abbildung 3-1). Ursache dafür kann ein geringerer Gesamt-reduktionsgrad des Katalysators bei der Methacrolein-Umsetzung sein (vgl. Kapitel 3.5.4.1). Ein solcher Katalysator besitzt einen größeren Anteil an elektrophilem Sauerstoff und könnte entsprechend zu einem verstärkten Angriff auf die olefinische Doppelbindung unter oxidativer Zerstörung der Säure führen [Sokolovskii 1990]. Des weiteren kann die verstärkte Methacrylsäure-Umsetzung aber auch aufgrund einer generell erhöhten Sauerstoffaktivität des Katalysators gegenüber ihrem Adsorbat bewirkt

werden, die nicht allein auf einem unterschiedlichen Gesamtreduktionsgrad des Katalysators beruht.

Zur näheren Charakterisierung wurden die Umsetzungsgeschwindigkeiten der Säuren bei gleichem Ausgangsreduktionsgrad des Katalysators unter Ausschluß von Gasphasensauerstoff untersucht.

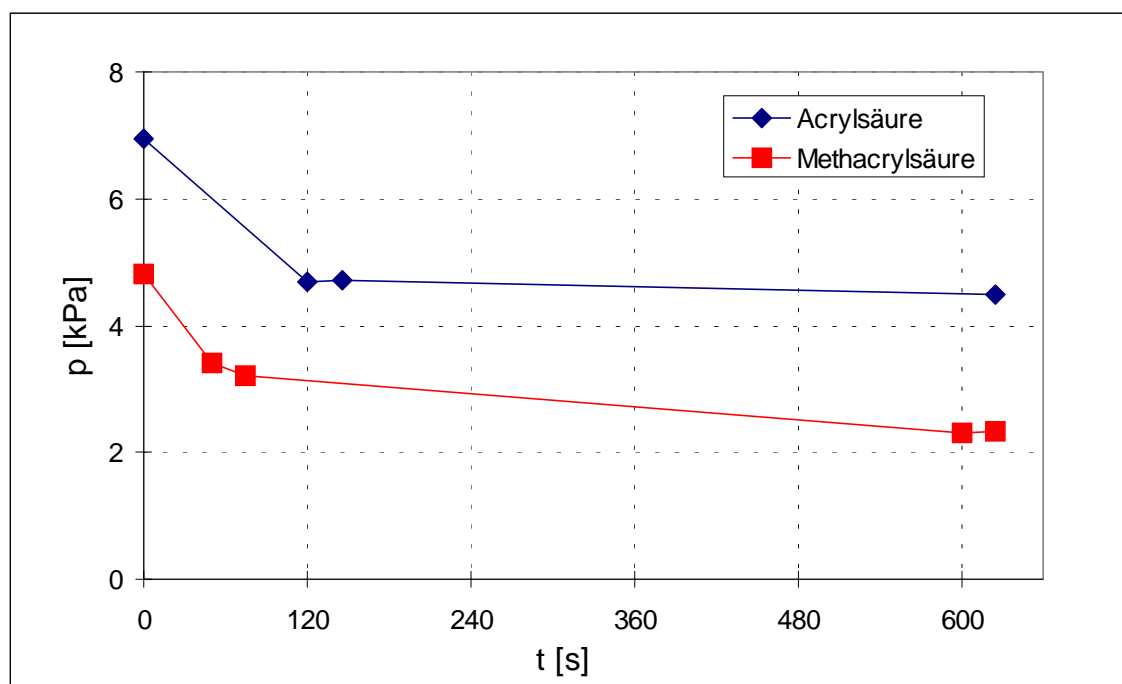


Abbildung 3-16: Säure-Umsetzung unter Ausschluß von Gasphasensauerstoff bei gleichem Ausgangsreduktionsgrad am Mischoxid-Katalysator, $T = 503 \text{ K}$, $R_0 = 2 \%$

Der schnelle Konzentrationsabfall zu Beginn der Säure-Aufgabe wird durch die Adsorption am Katalysator verursacht. Danach nimmt die Methacrylsäure-Konzentration durch die Umsetzung in Totaloxidaionsprodukte schneller ab als im Fall der Acrylsäure. Methacrylsäure wird folglich auch bei gleichem Katalysator-Reduktionsgrad stärker folgeoxidiert. Die im stationären Experiment erhöhte Methacrylsäure-Oxidation kann deshalb nicht allein auf einen geringeren Gesamtreduktionsgrad des Katalysators zurückgeführt werden.

3.3.2 HPA-Kontakt

Während sich die stationären Umsetzungsgeschwindigkeiten der Aldehyde am Mischoxid um mehr als eine Größenordnung unterscheiden, zeigen diese an der HPA vergleichsweise geringfügige Unterschiede (siehe Abbildung 3-17).

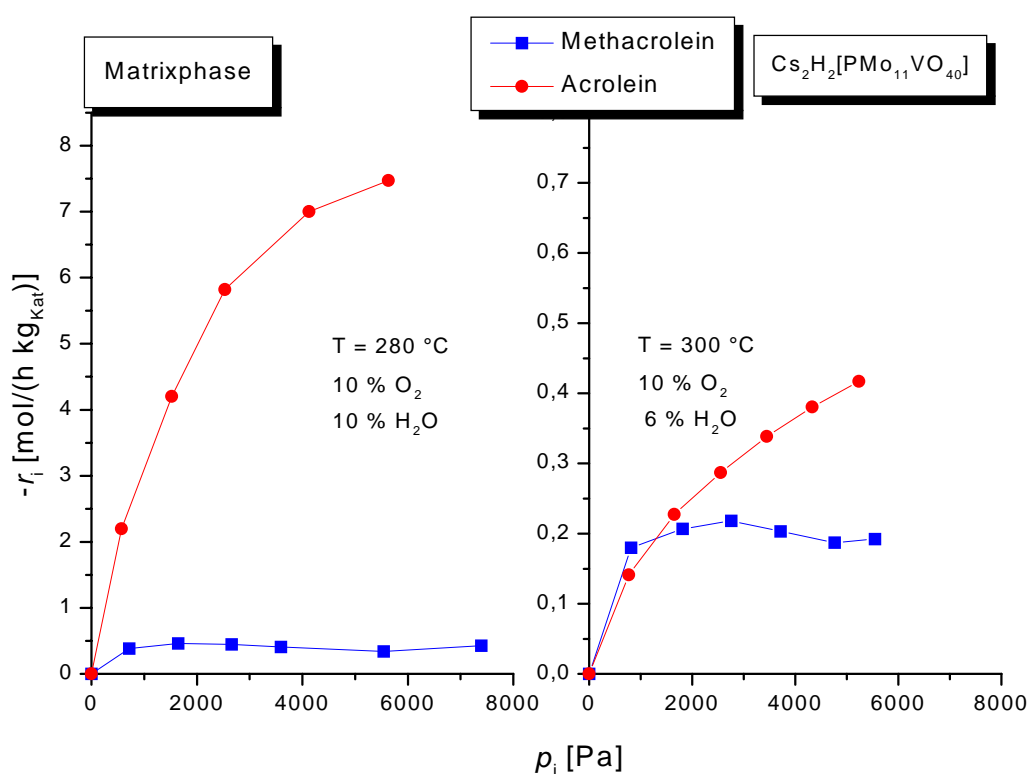
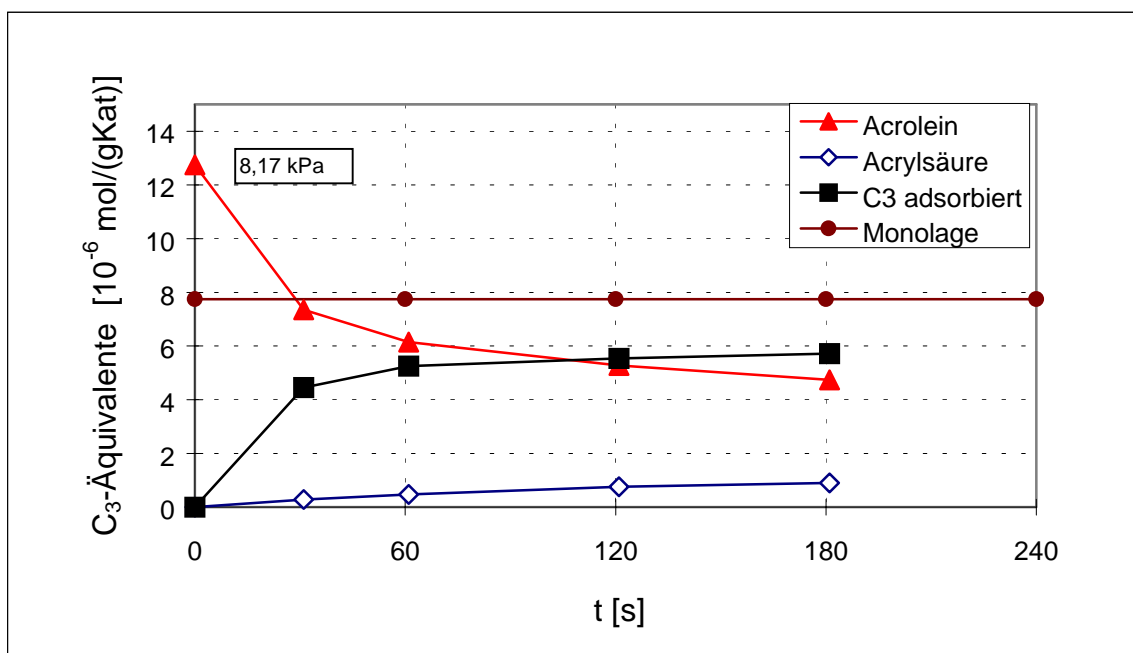
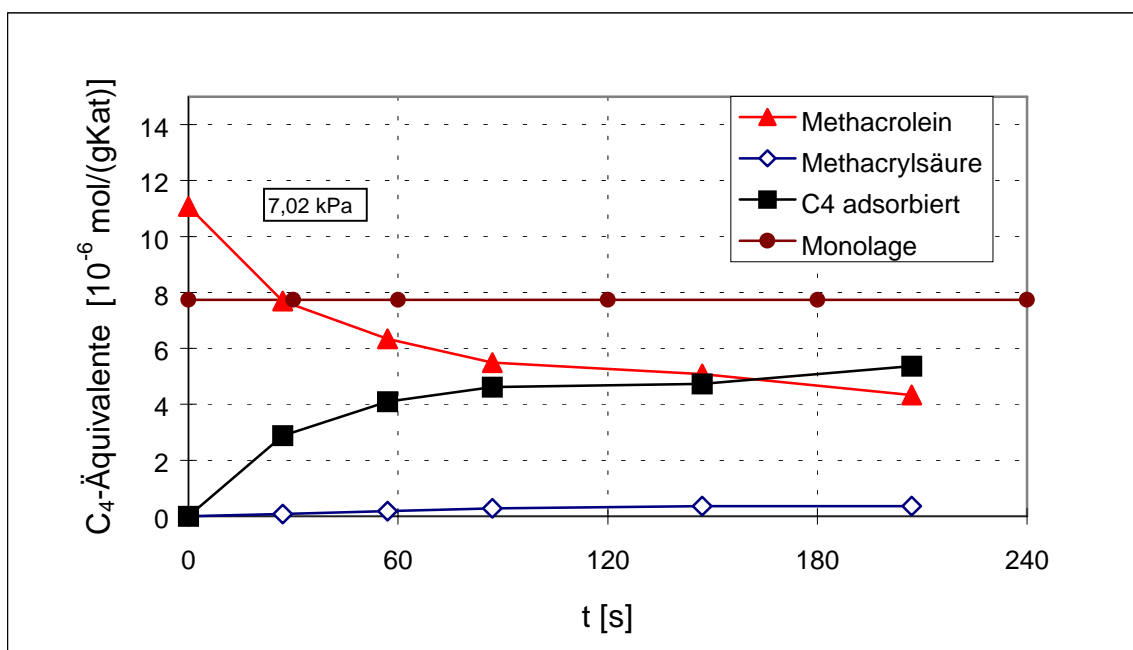


Abbildung 3-17: Vergleich der stationären Umsetzung von Acrolein und Methacrolein an der Matrixphase und dem HPA-Kontakt [Petzoldt 1999]

Um die Ursache für die im Gegensatz zum Mischoxid-Katalysator am HPA-Kontakt sehr ähnliche Edukt-Aktivität aufzuklären, wurden neben dem Sorptionsverhalten (vgl. Kapitel 3.2.1) auch das Reduktionsvermögen der Edukte gegenüber diesem Katalysator bei herabgesetzter Temperatur untersucht (Abbildung 3-18, Abbildung 3-19).


 Abbildung 3-18: Acrolein-Umsetzung an der HPA, $R_0 = 0\%$, $T = 473\text{ K}$

 Abbildung 3-19: Methacrolein-Umsetzung an der HPA, $R_0 = 0\%$, $T = 473\text{ K}$

In der transienten Umsetzungsgeschwindigkeit unterscheiden sich die Edukte analog zum stationären Experiment an der HPA nur gering. Dies ist im Gegensatz zur Eduktumsetzung am Mischoxid.

Bedeutend ist, daß die Reaktionsgeschwindigkeit beider Edukte schon nach geringer Katalysator-Reduktion stark herabgesetzt wird, obwohl die HPA zu Beginn des Versuchs im hochoxidierten Zustand vorliegt. Die Acrolein-Umsetzung stoppt an der HPA nahezu vollständig, nachdem ein Gesamtreduktionsgrad von weniger als 0,2 % erreicht wurde. Am Mischoxid hingegen wurde dieses Edukt noch bei einem Gesamtreduktionsgrad von $R \sim 1\%$ stark umgesetzt. Die Reduktionsgrade sind hierbei direkt vergleichbar, da die Katalysatoren ähnliche Oberflächen pro Aktivmasse besitzen.

Zusammenfassend ergaben die Versuche Hinweise, daß der Mischoxid-Katalysator eine große Sauerstoffaktivität besitzt und beträchtliche Sauerstoffmengen für die Eduktumsetzung zur Verfügung stellen kann, wie anhand der Acrolein-Umsetzung deutlich wird. Jedoch kann für die Umsetzung des Edukts Methacrolein nur ein kleiner Anteil dieses Sauerstoffs benutzt werden.

Die Heteropolysäure zeigt bei der Umsetzung beider Edukte nur geringe Unterschiede und besitzt im Vergleich zum Mischoxid deutlich weniger aktive Sauerstoffzentren. Diese Aussagen werden durch die Bestimmung des Reduktionsgrads von HPA- und Mischoxid-Ausbauprobe und der Untersuchung des Redoxverhaltens dieser Katalysatoren weiter unterstützt (vgl. Kapitel 3.5.2.4 und 3.5.4 sowie Diskussion).

3.4 Mechanistische Versuche der Edukt-Umsetzung unter Berücksichtigung der Katalysatorbelegung

Wie bereits erwähnt, wird der Aldehyd und die Säure an verschiedenartigen Bereichen des Katalysators aktiviert (vgl. Kapitel 1.3).

Um Aussagen bzgl. der Ausdehnung der einzelnen Bereiche zu erhalten und um das Reaktionsgeschehen besser zu verstehen, wurde die Edukt-Umsetzung unter Ausschluß von Gasphasensauerstoff untersucht. Durch eine Belegung des Bereichs, an dem die Säure aktiviert wird, kann über die adsorbierte Menge die Ausdehnung dieses Bereichs abgeschätzt werden. Eine anschließende Edukt-Dosierung ermöglicht über die Berechnung der zusätzlich adsorbierten Äquivalente eine Aussage über die Größe des Bereichs, an dem das Edukt und daraus gebildete Intermediate adsorbiert sind.

Die Messungen erfolgten bei im Vergleich zum stationären Experiment leicht herabgesetzten Temperaturen ($T = 503 \text{ K}$) am vorreduzierten Katalysator, da hier die Folgeoxidation weitgehend unterdrückt wird und dies genauere Aussagen bzgl. der Katalysatorbelegung zuläßt.

3.4.1 Acrolein-Umsetzung

In Abbildung 3-20 ist die Acrolein-Umsetzung an einem mit Acrylsäure vorbelegten Katalysator gezeigt. Die bei 10 s und 20 s eingezeichneten Konzentrationen wurden hierbei nicht analytisch bestimmt, sondern über den bei diesem Zeitpunkt gemessenen Gesamtdruck der Zelle und durch Linearisierung der ersten quantitativen Konzentrationsbestimmung bei 30 s errechnet.

In dem Versuch wurde der Katalysatorbereich, an dem die Acrylsäure aktiviert wird, durch Vordosierung mit Acrylsäure ($p(\text{Acrylsäure}) = 2,6 \text{ kPa}$) weitgehend abgesättigt (vgl. Kapitel 3.2.2). Der Katalysator weist dementsprechend bei Acrolein-Dosierung bereits eine Acrylsäure-Belegung von $5,4 \text{ } \mu\text{mol}/(\text{gKat})$ auf, was etwa 50 % der Katalysator-Oberfläche entspricht.

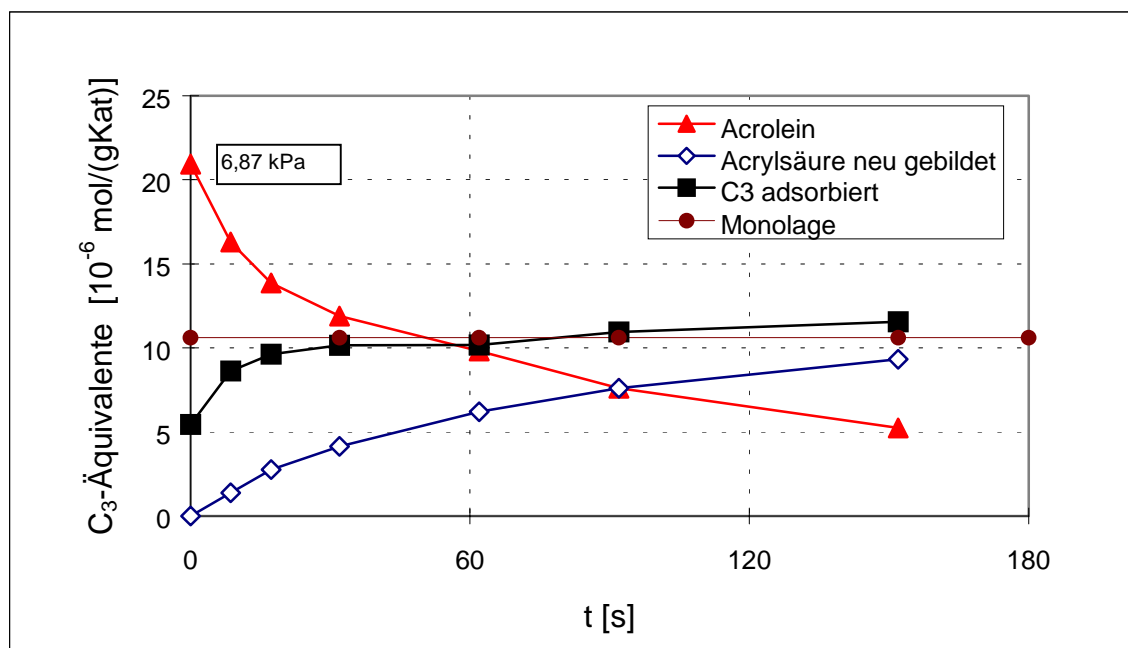


Abbildung 3-20: Acrolein-Umsetzung am Acrylsäure vorbeladenen Katalysator, $T = 503 \text{ K}$, $R_0 = 1,35 \%$

Die Acrolein-Konzentration nimmt zunächst durch Adsorbatbildung auf dem Katalysator schnell ab. Die zusätzliche Katalysatorbelegung durch Adsorption von Acrolein und durch Intermediatbildung beträgt in etwa 50 % der Katalysator-Oberfläche, so daß insgesamt eine Monolagenbelegung erreicht wird.

Die im weiteren Verlauf der Reaktion beobachtete, geringe Zunahme der Katalysatorbelegung unter Überschreitung der Monolage kann der Zunahme der Säure-Adsorption mit dem Säurepartialdruck (vgl. Kapitel 3.2.2) als auch einer langsam stattfindenden Oligomerbildung auf dem Katalysator zugeordnet werden (vgl. Kapitel 3.2.1). Adsorptions- und Reaktionsschritte bei der selektiven Eduktumsetzung, die unter hoher Aktivierungsenergie ablaufen, können aufgrund der hohen Umsetzungsgeschwindigkeit eindeutig als Ursache der langsamen Zunahme in der Belegung ausgeschlossen werden. Für die hier vorgenommenen Betrachtungen kann diese geringe Zunahme der Belegung vernachlässigt werden.

Der Katalysator wird also bei Eduktaufgabe schnell durch Eduktadsorbate und Intermediate vollständig belegt. Unter nahezu konstanter Belegung wird dann das Edukt unter hoher Selektivität zügig umgesetzt.

Eine volle Belegung des Katalysators mit Edukt, Intermediat und Produkt kann analog zu obigem Versuch auch erfolgen, wenn die Säurezentren bei alleiniger Dosierung von Acrolein durch die Adsorption von am Katalysator gebildetem Produkt abgesättigt werden. Abbildung 3-21 gibt die Umsetzung bei Acrolein-Aufgabe auf einen adsorbatfreien Katalysator wieder. Nach einer schnellen Adsorbatbildung zu Beginn, in welcher die Katalysatorbelegung wiederum eine Monolage erreicht, wird unter hoher Selektivität ($> 80\%$) Acrylsäure gebildet.

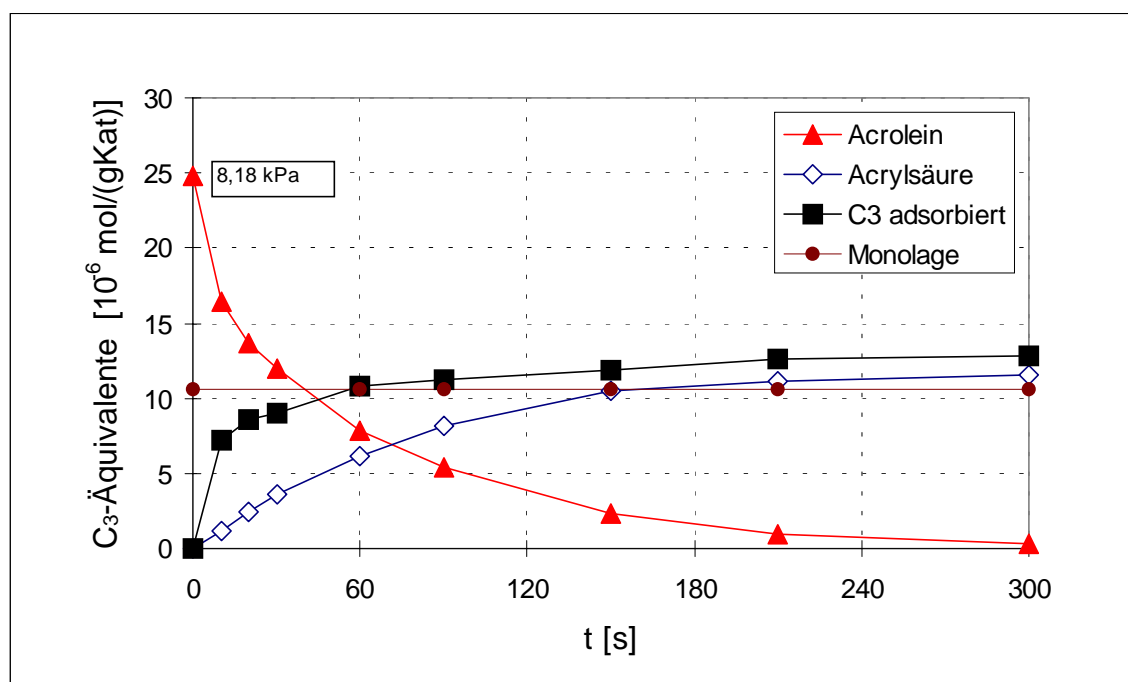


Abbildung 3-21: Acrolein-Umsetzung am adsorbatfreien Mischoxid, $T = 503\text{ K}$,
 $R_0 = 0,7\%$

Anhand einer nachfolgenden Acrolein-Dosierung, nachdem das Acrolein vollständig abreagiert war, können Rückschlüsse auf die Ausdehnung und die Aktivität des bei der Nachdosierung aktiven Bereichs getroffen werden.

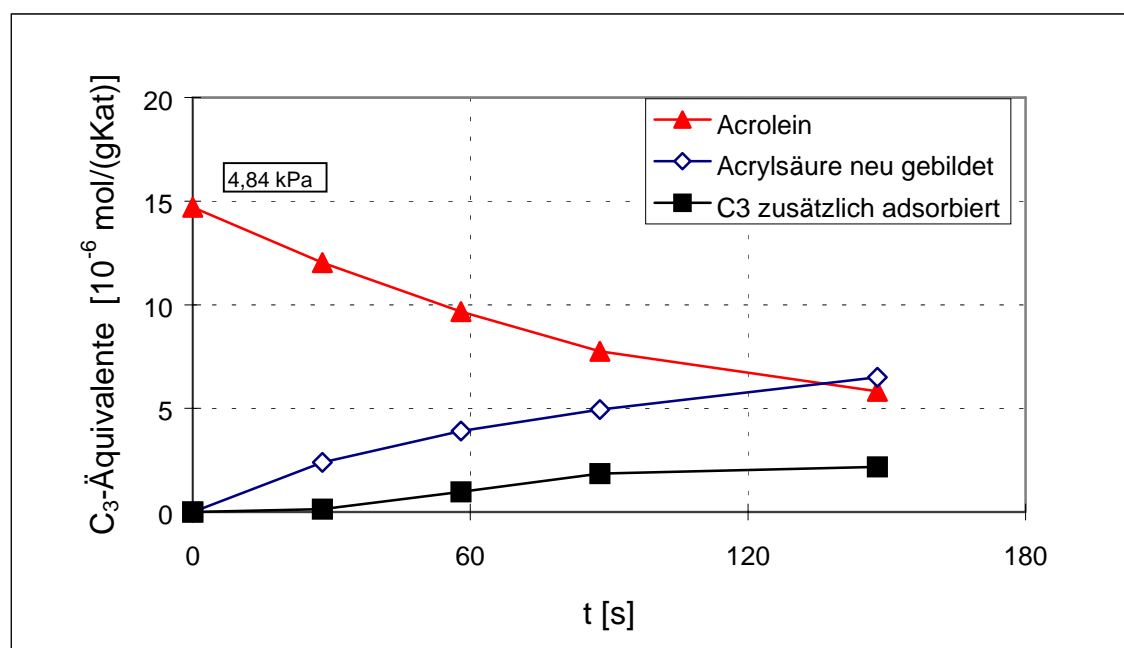


Abbildung 3-22: Acrolein-Umsetzung am adsorbat-beladenen Katalysator (im Anschluß an die erste Acrolein-Dosierung), $T = 503 \text{ K}$, $R_0 \sim 1,3 \%$

Die Umsetzungsgeschwindigkeit ist durch eine verminderte Anzahl an aktivem Katalysator-Sauerstoff niedriger als bei der ersten Edukt-Dosierung (höherer Reduktionsgrad). Abgesehen von der geringen, stetigen Zunahme der adsorbierten Äquivalente durch Oligomerbildung wird bei der zweiten Edukt-Dosierung keine Adsorption am Katalysator beobachtet.

Dafür gibt es zwei Erklärungsansätze. Zunächst kann ein großer Anteil der Zentren, an denen die Acrolein-Adsorption erfolgt, noch durch fest gebundenes, nicht abreagiertes Acrolein bzw. durch gebildete Intermediate belegt sein. Weiterhin ist denkbar, daß die Anzahl der Zentren, an denen das Edukt adsorbiert wird, generell sehr gering ist und deshalb keine signifikante Zunahme der adsorbierten Äquivalente bei Acrolein-Nachdosierung auftritt.

Im stationären Experiment durchläuft die Acrolein-Umsetzung mit zunehmendem Edukt- zu Sauerstoff-Verhältnis ein Maximum, was auf eine Blockierung von reduzierten Zentren mit adsorbiertem Edukt oder Intermediaten schließen läßt [Stein 1997]. Es ist deshalb denkbar, daß ein Teil der Edukt-Adsorptionszentren bei der zweiten Acrolein-Aufgabe noch belegt ist. Die fortschreitende Umsetzung des Acroleins bei Nachdosierung ohne Zunahme der Belegung zeigt aber eindeutig, daß die Größenausdehnung des Katalysatorbereichs, an dem nun die Acrolein-Adsorption stattfindet, sehr gering ist. Die Umsetzung bei Nachdosierung wird hier durch eine geringe Anzahl von Zentren mit hoher Aktivität bewerkstelligt.

Zusammenfassend ergaben die Versuche, daß etwa 50 % der Katalysatoroberfläche mit adsorbierter Acrylsäure belegt sind. An diesen Zentren findet im stationären Fall eine relativ langsame Folgeoxidation statt. Die Zentren, an denen Acrolein adsorbiert und umgesetzt wird, betragen ebenfalls 50 % der Katalysatoroberfläche. Aufgrund der Nachdosierung von Acrolein wird ersichtlich, daß eine hohe Umsetzungsaktivität auch durch wenige Aktivzentren bewerkstelligt werden kann.

3.4.2 Methacrolein-Umsetzung

Abbildung 3-23 zeigt die Umsetzung von Methacrolein auf einem mit Methacrylsäure vorbelegten Katalysator. Der Bereich, an dem die Methacrylsäure adsorbiert, wurde durch vorhergehende Säure-Dosierung bei $p(\text{Methacrylsäure}) = 1,4 \text{ kPa}$ abgesättigt (vgl. Kapitel 3.2.2). Der Katalysator ist dementsprechend bei Methacrolein-Dosierung bereits mit $4,5 \mu\text{mol}/(\text{gKat})$ Methacrylsäure belegt. Dies entspricht etwas weniger als der Hälfte der Monolagenbelegung. Die Bedeckung des Katalysators mit Acrylsäure und Methacrylsäure unterscheiden sich folglich nur geringfügig.

Bei Aufgabe von Methacrolein nehmen zu Beginn die adsorbierten Stoffmengen im Gegensatz zum entsprechenden Versuch mit dem Edukt Acrolein jedoch nicht signifikant zu.

Analog zur Acrolein-Umsetzung wird im weiteren Verlauf eine langsame Zunahme der Belegung beobachtet, die einer Oligomerbildung am Katalysator aus dem Edukt zugeordnet werden kann. Die Oligomerbildung ist bei den hier vorgenommenen Betrachtungen vernachlässigbar.

Im Gegensatz zu den C₃-Reaktanden ist die Methacrolein-Umsetzungsgeschwindigkeit sehr gering, die Methacrylsäure-Oxidation ist hingegen stärker ausgeprägt als die der Acrylsäure. Die Geschwindigkeit der Folgeoxidation überschreitet die der Säurebildung, was zu einer Abnahme der Methacrylsäure-Gasphasenkonzentration während der Edukt-Umsetzung führt.

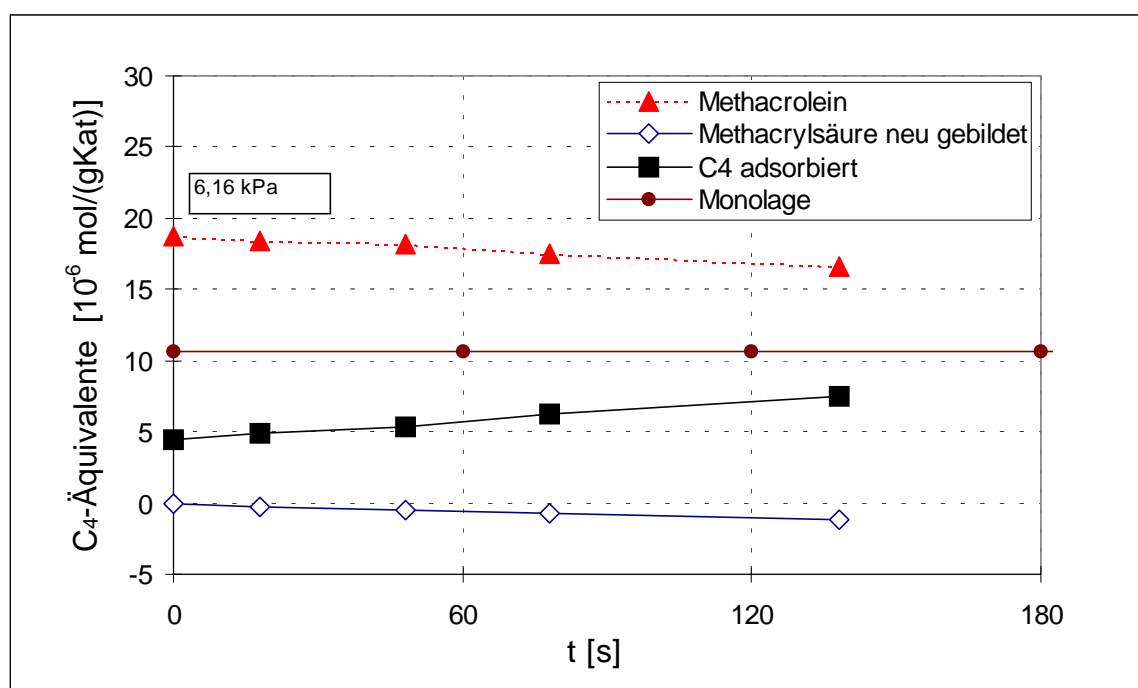


Abbildung 3-23: Methacrolein-Umsetzung am Methacrylsäure vorbeladenen Katalysator,
 $T = 503 \text{ K}$, $R_0 = 1 \%$

Bei Methacrolein-Aufgabe auf einen adsorbatfreien Katalysator wird zu Beginn unter schneller Adsorption und Reaktion des Edukts und unter Bildung vernachlässigbarer Mengen von Methacrylsäure eine Katalysatorbelegung von etwa 40 % der Monolage erreicht. Anschließend nimmt die Methacrolein-Konzentration nur sehr langsam ab, die

leichte Zunahme der Katalysatorbelegung ist wahrscheinlich wiederum einer Oligomerbildung des Edukts auf dem Katalysator zuzuordnen.

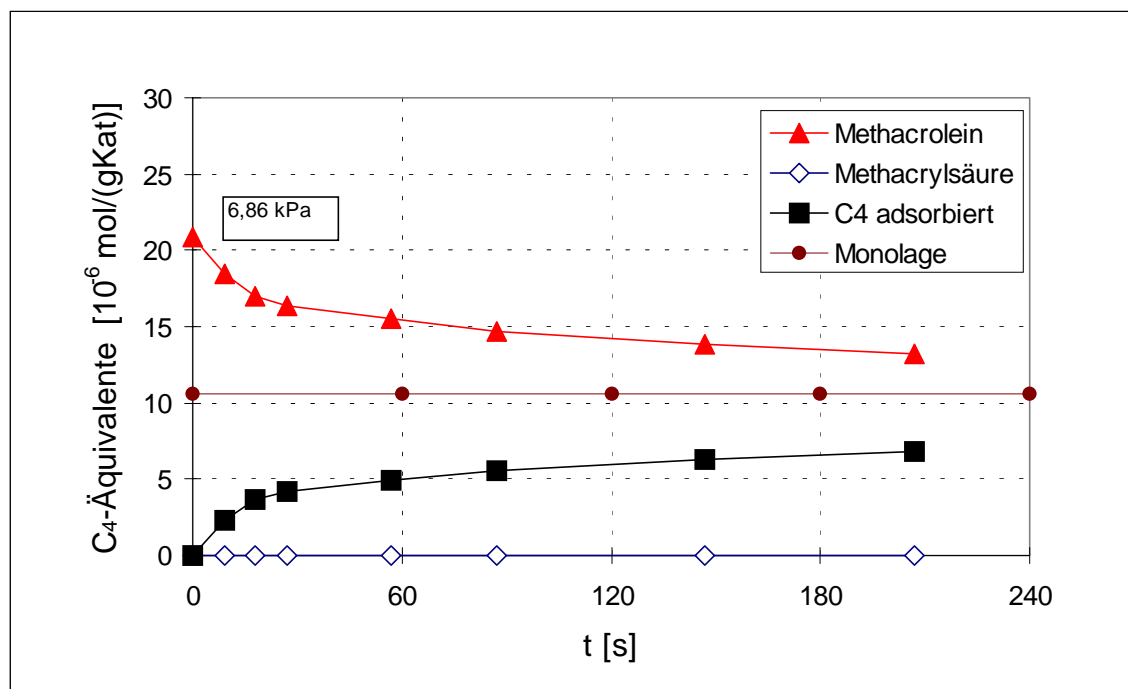


Abbildung 3-24: Methacrolein-Umsetzung am adsorbatfreien Mischoxid, T = 503 K,
Ro = 1 %

Die Ausbildung der Belegung von 40 % der Monolage unmittelbar nach der Edukt-Aufgabe kann durch die Adsorption von Edukt und von gebildeten Umsetzungsprodukten bewirkt werden. Die Katalysatorbelegung bleibt jedoch wie gezeigt wurde bei Edukt-Aufgabe an einem mit Säure vorbelegten Katalysator unverändert. Dies bedeutet, daß die schnelle Belegung am adsorbatfreien Katalysator nur der Adsorption von zu Beginn gebildeter Säure zugerechnet werden kann. Entsprechend fanden sich bereits in der ersten Analyse 25 s nach Edukt-Dosierung Spuren von Methacrylsäure in der Gasphase. Die Größe des Bereichs, an dem das Edukt Methacrolein adsorbiert und umgesetzt wird, kann jedoch wenige Prozente der Monolage nicht überschreiten. Andernfalls hätte die Belegung bei Edukt-Dosierung am Säure-beladenen Katalysator signifikant zunehmen müssen.

Zusammenfassung

Die Untersuchung der Katalysator-Belegung unter reaktionsnahen Bedingungen ergab, daß bei der Acrolein-Umsetzung etwa 50 % der Oberfläche von adsorbiertem Edukt und von gebildeten Intermediaten eingenommen wird. Der insgesamt für die Umsetzung von Acrolein zur Verfügung stehende Katalysatorbereich ist deshalb relativ groß. Acrolein wird bei Nachdosierung ohne signifikante Zunahme der Belegung umgesetzt. Die verbliebenen aktiven Zentren müssen entsprechend von geringer Anzahl und hoher Aktivität sein.

Im Gegensatz hierzu wurde keine meßbare Adsorption von Methacrolein bzw. von daraus gebildeten Intermediaten an einem mit Methacrylsäure vorbelegten Katalysator beobachtet. Dies deutet darauf hin, daß sowohl die Anzahl als auch die Aktivität der Zentren, an denen Methacrolein aktiviert und umgesetzt wird, deutlich geringer ist als im Falle des Acroleins.

3.5 Katalysator-Reoxidation

Diese Untersuchungen werden unterteilt in:

- Reoxidation verschiedener Katalysatoren bei gleichem Ausgangsreduktionsgrad R_0 .
- Bestimmung der Exponenten im Reoxidationsgeschwindigkeitsgesetz, Einfluß von Wasser auf die Reoxidation
- Bestimmung des Reduktionsgrads von Ausbauproben

Die Reoxidationskinetik wurde an Katalysatoren untersucht, die maximal einen Reduktionsgrad von 3 % aufwiesen. Bei höherem Reduktionsgrad wird der Katalysator in den Redoxzyklen irreversibel verändert. Zusätzlich weisen die Sauerstoffaufnahme-geschwindigkeiten und die Abschätzung der Katalysator-Reduktionsgrade in stationären Experimenten (siehe Kapitel 3.5.4) auf einen Reduktionsgrad hin, der kleiner als 3 % ist. Die Untersuchungen decken deshalb höchstwahrscheinlich den für die stationäre Umsetzung relevanten Katalysator-Reduktionsgrad ab.

3.5.1 Evaluierung der Reoxidationsexperimente

Um die Aussagefähigkeit der Reoxidationsexperimente sicherzustellen, wurden Vorversuche durchgeführt hinsichtlich:

- der Desaktivierung des Katalysators durch die Redoxzyklen
- der Sauerstoffabgabe des Katalysators durch Erhitzen unter Vakuum
- der Abhängigkeit der Katalysator-Oberfläche vom Reduktionsgrad
- dem Einfluß des Reduktionsmittels auf die Reoxidationskinetik
- der Übereinstimmung des aus der Reduktion errechneten und des durch Sauerstoff-Rücktitration bestimmten Reduktionsgrads

Zuerst wurde abgeschätzt, ob die bestimmten Reaktionsordnungen durch äußere oder innere Stofftransportlimitierung verfälscht werden können. Dies ist immer dann der Fall, wenn der äußere Wirkungsgrad oder der Porennutzungsgrad η selbst konzentrationsabhängig ist, d.h. für jede Reaktionsordnung $\neq 1$.

3.5.1.1 Äußere Stofftransporthemmung

Mit Gleichung 3-5 kann $\beta_{\text{Sauerstoff}} \geq 0,3 \text{ m/s}$ abgeschätzt werden.

Gleichung 3-5	$Sh = \frac{\beta_{\text{Sauerstoff}} d_{Pel}}{D_{\text{Sauerstoff}}}$
Sh	: Sherwood-Zahl, $Sh \geq 2$
$\beta_{\text{Sauerstoff}}$: Stoffübergangskoeffizient von Sauerstoff [m/s]
d_{Pel}	: Katalysatordurchmesser, $d_{Pel} = 2 \text{ mm}$
$D_{\text{Sauerstoff}}$: Diffusionskoeffizient von Sauerstoff, $D = 3 \text{ cm}^2/\text{s}$ ($p = 8 \text{ kPa}$, $T = 573 \text{ K}$, $\sigma(\text{O}_2) = 0,27 \text{ nm}^2$ [Atkins 1990])

Nach Gleichung 3-6 ergibt sich $p(O_{2,Kat})$ zu $0,99p(O_{2,Gas})$. Der Einfluß von äußerem Stofftransport kann deshalb ausgeschlossen werden.

Gleichung 3-6
$$r(O_{2,max}) = \frac{\Delta n(O_2)}{\Delta t \times m_{Aktiv}} = \frac{\beta_{Sauerstoff} F_{Pel}}{X V_{Pel} RT \rho_{Schüttung}} (p(O_{2,Gas}) - p(O_{2,Kat}))$$

- $r(O_{2,max})$: maximal gemessene Reoxidationsgeschwindigkeit, $r(O_{2,max}) = 30 \text{ mol}/(\text{hkg}_{Aktiv})$
 F_{Pel}/V_{Pel} : spezifische Oberfläche, bei hier vorliegenden kugelförmigen Katalysatoren = $3/r_{Pel}$
 $\rho_{Schüttung}$: Schüttdichte, $\rho_{Schüttung} = 1,2 \text{ g}/\text{cm}^3$
 X : Katalysatorbeladung mit Aktivmasse (w/w), $X = 0,2$ im Falle der Matrixphase
 $p(O_{2,Gas})$: Sauerstoffkonzentration in der Gasphase
 $p(O_{2,Kat})$: Sauerstoffkonzentration auf der Katalysatoroberfläche

3.5.1.2 Innere Stofftransporthemmung

Ob eine innere Stofftransporthemmung vorliegt, kann über den Weisz-Modul, dem Produkt aus Porennutzungsgrad und dem Quadrat des Thiele-Moduls, abgeschätzt werden.

Der Weisz-Modul für eine Reaktion 1. Ordnung lautet:

Gleichung 3-7
$$\Psi = -r(O_{2,max}) X \rho_{Katalysator} L_c^2 \frac{RT}{p(O_2) D_{eff}}$$

- L_c : charakteristische Länge, hier Schalendicke des Katalysators, $L_c < 200 \text{ }\mu\text{m}$
 D_{eff} : effektiver Diffusionskoeffizient
 $\rho_{Katalysator}$: Katalysatordichte, $\rho_{Katalysator} = 2,1 \text{ g}/\text{cm}^3$

Der effektive Diffusionskoeffizient muß bei den verwendeten Reaktionsbedingungen und dem Katalysatorsystem auf Grundlage von molekularer und von Knudsen-Diffusion abgeschätzt werden. Mit Gleichung 3-8 kann D_{eff} auf Grundlage der molekularen Diffusion zu $D_{eff} = 2,4 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ abgeschätzt werden.

$$\text{Gleichung 3-8} \quad D_{\text{eff}} = \frac{\varepsilon}{\tau} D_{\text{Sauerstoff}}$$

ε : Porosität, $\varepsilon = 0,4$

τ : Tortuositätsfaktor, $\tau = 5$

Nach Knudsen ergibt sich mit Gleichung 3-9 $D_{\text{eff,K}}$ zu $1,64 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$.

$$\text{Gleichung 3-9} \quad D_{\text{eff,K}} = \frac{\varepsilon d_p}{3\tau} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

d_p : mittlerer Porendurchmesser, $d_p = 10 \text{ nm}$

Für eine Minimalabschätzung des inneren Stofftransports wird deshalb $D_{\text{eff,K}}$ herangezogen. Man erhält $\Psi = 0,508$. Stofftransporteinflüsse sind erst bei Werten von $\Psi > 0,8$ zu erwarten. Weiterhin ist der Stofftransport aufgrund der Poiseuille-Strömung in die Katalysatorporen hinein größer als nach der hier vorgenommenen Minimalabschätzung. Der Einfluß von innerem Stofftransport kann deshalb ausgeschlossen werden.

3.5.1.3 Reproduzierbarkeit der Ergebnisse

Da nicht für jeden Versuch ein neuer Katalysator verwendet werden konnte, mußte zunächst eine mögliche Desaktivierung des Katalysators in den Redoxzyklen ausgeschlossen werden. Hierzu wurde ein Katalysator mehrmals mit Wasserstoff reduziert und anschließend reoxidiert und die Reproduzierbarkeit des erreichten Reduktionsgrades sowie der Reoxidationskinetik in den einzelnen Zyklen geprüft. Der Reduktionsgrad lag entsprechend der späteren Kinetikexperimente bei $R_0 = 2,4 \%$.

Es zeigten sich sowohl im erreichten Reduktionsgrad als auch in der Reoxidationskinetik nach acht Redoxzyklen keine Anzeichen einer Desaktivierung des Katalysators. In den Versuchen wurde entsprechend nach spätestens sieben Zyklen der Katalysator

gewechselt. Zusätzlich wurde, um eine Desaktivierung des Katalysators auszuschließen, der erste Meßzyklus eines Katalysators vor dessen Ausbau wiederholt und die Ergebnisse verglichen.

3.5.1.4 Ausgasen des Katalysators

In TDS-Experimenten an der Matrixphase [Werner 1997] zeigte sich, daß der Katalysator ab $T = 573 \text{ K}$ Sauerstoff freisetzen kann, die Menge wurde hierbei nicht quantifiziert. Ein merkliches Ausgasen des Katalysators unter Vakuum bei $T = 573 \text{ K}$ würde in den hier durchgeführten Experimenten die Bestimmung des Reduktionsgrades verfälschen und auch die Reoxidationskinetik beeinflussen, da diese vom Reduktionsgrad abhängt. Deshalb wurde die Menge des abgegebenen Sauerstoffs nach 12-stündigem Evakuieren eines hoch oxidierten Katalysators bei $T = 573 \text{ K}$ durch anschließende Rücktitration mit Sauerstoff bestimmt. Der Reduktionsgrad betrug weniger als 0,2 %, weshalb eine signifikante Beeinflussung der kinetischen Experimente durch das Ausgasen von Sauerstoff ausgeschlossen werden kann.

3.5.1.5 Veränderung der BET-Oberfläche durch die Reduktion

Um einen möglichen Einfluß des Katalysator-Reduktionsgrades auf die Katalysatoroberfläche zu bestimmen, wurden BET-Messungen eines Mischoxid-Katalysators ($\text{Mo}_{0,68}\text{V}_{0,23}\text{W}_{0,09}\text{O}_x$, HP 435/3) bei verschiedenen Reduktionsgraden durchgeführt (Tabelle 3-4). Der Katalysator wurde vor der Oberflächenbestimmung für 2 h bei $T = 573 \text{ K}$ unter Vakuum entgast. Es zeigte sich, daß die Katalysatoroberfläche bis zu einem Reduktionsgrad von $R = 3,5 \%$ innerhalb des Fehlerbereiches konstant bleibt. Erst bei Reduktionsgraden von $R = 5 \%$ und höher nimmt die BET-Oberfläche signifikant zu. Die Oberflächenveränderung ist hier teilweise irreversibel, Teile der Aktivmasse werden vom Träger abgelöst. Ein entsprechend hoher Reduktionsgrad muß deshalb bei den Messungen vermieden werden.

Tabelle 3-4: Bestimmung der BET-Oberfläche eines Mischoxid-Katalysators durch Tieftemperaturadsorption von N₂

Bezeichnung	Vorbehandlung	Reduktionsgrad [%]	BET-Oberfläche [m ² /(gKat)]
1	frisch, hoch oxidiert Katalysator	0	2,2
2	1 Wasserstoff-reduziert	2,5	2,3
3	2 reoxidiert	0	2,2
4	3 Wasserstoff-reduziert	3,47	2,2
5	4 reoxidiert	0	2,3
6	5 Wasserstoff reduziert	5,18	2,7
7	6 reoxidiert	0	2,5

Da der für die Reoxidationsexperimente verwendete Reduktionsgrad maximal 3,15 % betrug, kann die Konstanz der BET-Oberfläche des Katalysators während eines Redoxzyklusses vorausgesetzt werden. Die Reoxidationsgeschwindigkeit eines bestimmten Katalysators kann somit unabhängig vom Reduktionsgrad auf seine Oberfläche im oxidierten Zustand oder auf seine Katalysatormasse bezogen werden.

3.5.1.6 Einfluß des Reduktionsmittels auf die Reoxidationskinetik

Abschließend wurde die Reoxidationskinetik eines Katalysators vergleichend untersucht, der durch Reduktion mit Wasserstoff bzw. mit Acrolein auf den gleichen Ausgangsreduktionsgrad von $R_0 = 1,8 \%$ eingestellt wurde. Der Ausgangsreduktionsgrad wurde hierbei durch Rücktitration mit Sauerstoff bestimmt.

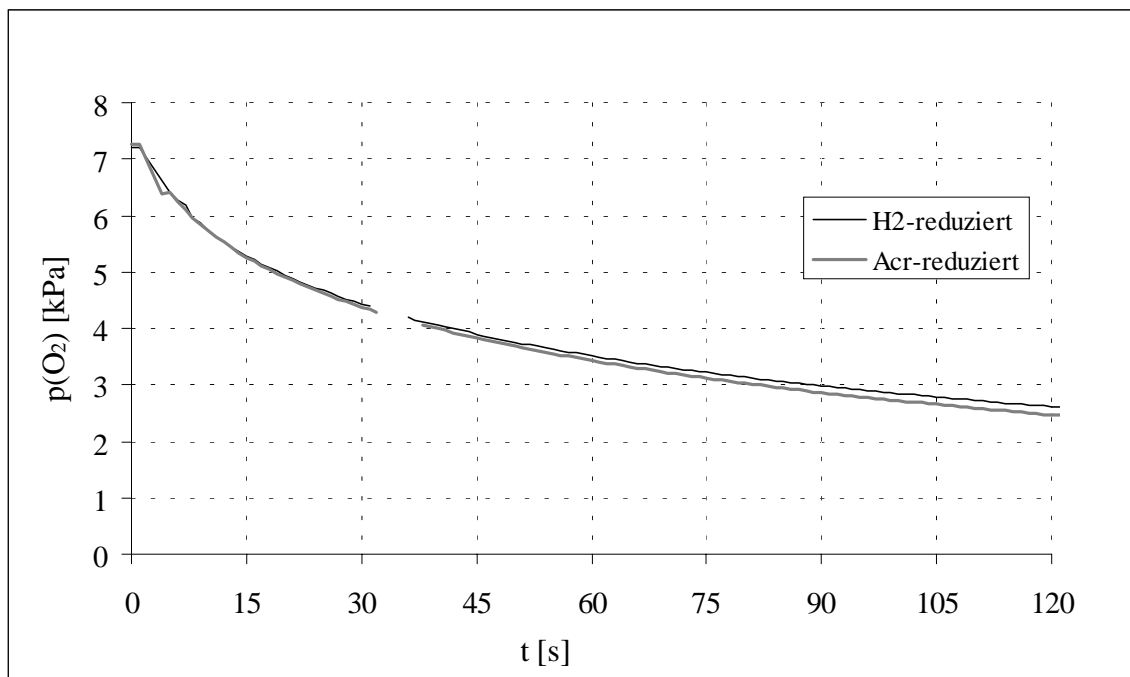


Abbildung 3-25: Vergleich der Reoxidationskinetik eines Wasserstoff- und eines Acrolein-reduzierten Katalysators, $T = 573 \text{ K}$, $R_0 = 1,8 \%$

Das Experiment zeigt, daß die Art des Reduktionsmittels (Wasserstoff oder Acrolein) keinen Einfluß auf die Reoxidationskinetik hat. Somit kann bei der Untersuchung der Reoxidationskinetik der Katalysator durch das einfacher handhabbare Reduktionsmittel Wasserstoff auf den Ausgangsreduktionsgrad gebracht werden. Zudem läßt sich der Reduktionsgrad hier während der Reduktion durch die vollständige Adsorption des Reaktionsproduktes Wasser an einem Molekularsieb über den Zellendruck genau verfolgen.

Es ist jedoch nicht davon auszugehen, daß die verschiedenen Reduktionsmittel zunächst die gleiche Art von Sauerstoffatomen aus dem Katalysator entfernen. Die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche mit den Reduktionsmitteln Acrolein und Methacrolein legen nahe, daß andere Sauerstoffatome bei deren Umsetzung aktiv sind. Bei der Reduktion eines Bismuth-Molybdänoxids durch Propen beobachteten mehrere Autoren, daß andere Sauerstoffatome entfernt wurden als bei der Verwendung von Buten [Ueda 1982, Glaeser 1985]. Man spricht von einer eduktspezifischen Sauerstoffaktivität.

Im Fall der Reduktion des Katalysators mit Acrolein und Wasserstoff ist deshalb anzunehmen, daß sich aufgrund der hohen Sauerstoffmobilität, insbesondere im reduzierten Katalysator [Ono 1990], erst im Anschluß an die Acrolein-Reduktion während des Temperns (Evakuieren bei Reaktionstemperatur) ein Oxid gleicher Reoxidationsaktivität ausbildet.

In Abbildung 3-26 ist exemplarisch die Reduktion eines Mischoxids mit Wasserstoff wiedergegeben. Die mittels Druckabfall in der Reduktion und durch Sauerstoff-Rücktitration bestimmten Reduktionsgrade stimmen gut überein (2,35 % bzw. 2,5 %).

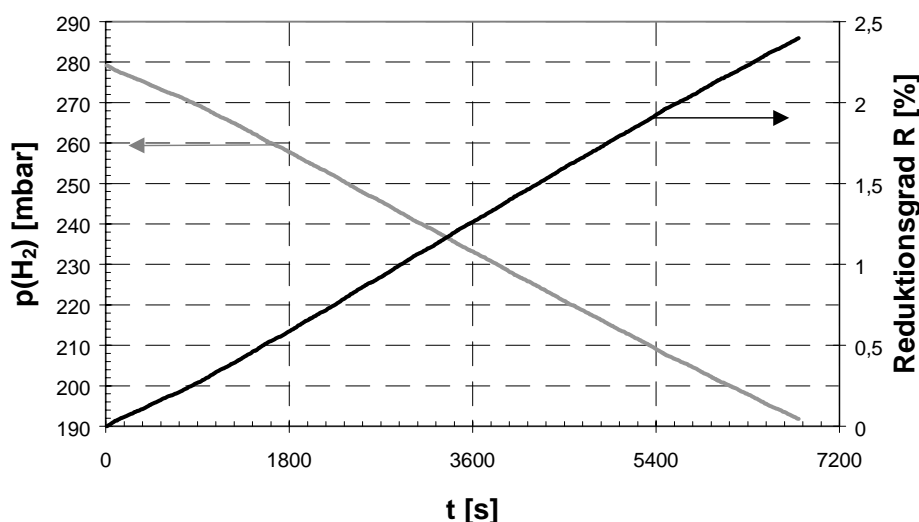


Abbildung 3-26: Reduktion eines Mischoxid-Katalysators

Die Reduktion verläuft auch bei höheren Reduktionsgraden, d.h. wenn tieferliegende Schichten reduziert werden, mit konstanter Geschwindigkeit (vgl. Abschätzung S.110). Auch eine zwischenzeitliche Unterbrechung der Reduktion führt bei Wiederaufnahme der Reduktion nicht zu einer erhöhten Geschwindigkeit. Dies bedeutet, daß der Transport der Ladungsträger in den Bulk oder aus dem Bulk des Katalysators bei der Wasserstoffbehandlung nicht geschwindigkeitsbestimmend ist. Entsprechend verändert sich die

Verteilung der Sauerstoffatome im Katalysator, z.B. durch diffusive Prozesse, nach der Reduktion nicht mehr.

3.5.1.7 Zusammenfassung der Vorversuche

Eine Beeinträchtigung der hier durchgeführten Experimente durch Ausgasen des Katalysators und durch eine mögliche Desaktivierung kann ausgeschlossen werden. Bei Verwendung von Wasserstoff und Acrolein ist kein Einfluß des Reduktionsmittels auf die Reoxidationskinetik erkennbar. Deshalb wurde der leichter handhabbare Wasserstoff als Reduktionsmittel verwendet. Hierbei kann auch der Reduktionsgrad während der Reduktion zuverlässig bestimmt werden. Die BET-Oberfläche der Katalysatoren bleibt bei den in den Messungen verwendeten Reduktionsgraden konstant, eine Verfälschung der bestimmten Reaktionsordnungen durch Stofftransportlimitierung kann ausgeschlossen werden.

3.5.2 Vergleich der Reoxidationseigenschaften verschiedener Katalysatoren

3.5.2.1 Variation des V-Gehalts von Mischoxiden

In stationären Experimenten bei der Methacrolein-Umsetzung an der Matrixphase zeigte sich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit schon ab kleinem Edukt/Sauerstoff-Verhältnis nicht durch eine Erhöhung der Aldehydkonzentration gesteigert werden kann (vgl. Abbildung 3-1). Dies bedeutet, daß die Umsetzungsgeschwindigkeit über einen großen Konzentrationsbereich allein durch die Sauerstoffaktivität am Katalysator bestimmt wird. Zwischen der Entfernung des aktiven Sauerstoffs durch die Edukt-Oxidation und der anschließenden Reoxidation des reduzierten Zentrums muß bei der stationären Umsetzung Gleichgewicht herrschen. Steigert man die Reoxidationsgeschwindigkeit der reduzierten Zentren, so steht mehr aktiver Sauerstoff am Katalysator zu Verfügung. Die

Edukt-Umsetzungsgeschwindigkeit muß dementsprechend, wenn die Sauerstoffaktivität in der Tat geschwindigkeitsbestimmend ist, dadurch ebenfalls erhöht werden.

Aus der Literatur ist bekannt, daß die Aktivität bei ähnlichen Katalysatorsystemen vom Vanadium-Gehalt beeinflusst wird [Andrushkevich 1993]. Die Variation des V-Gehalts im Katalysator erschien deshalb für eine Steigerung der stationären Aktivität aussichtsreich. Entsprechend wurden Mo-V-W-Oxide mit verschiedenem Mo/V-Verhältnis hergestellt. Es zeigte sich, daß die stationäre Aktivität der Katalysatoren mit abnehmendem Mo/V-Verhältnis, d.h. zunehmendem V-Gehalt zunimmt (Abbildung 3-27).

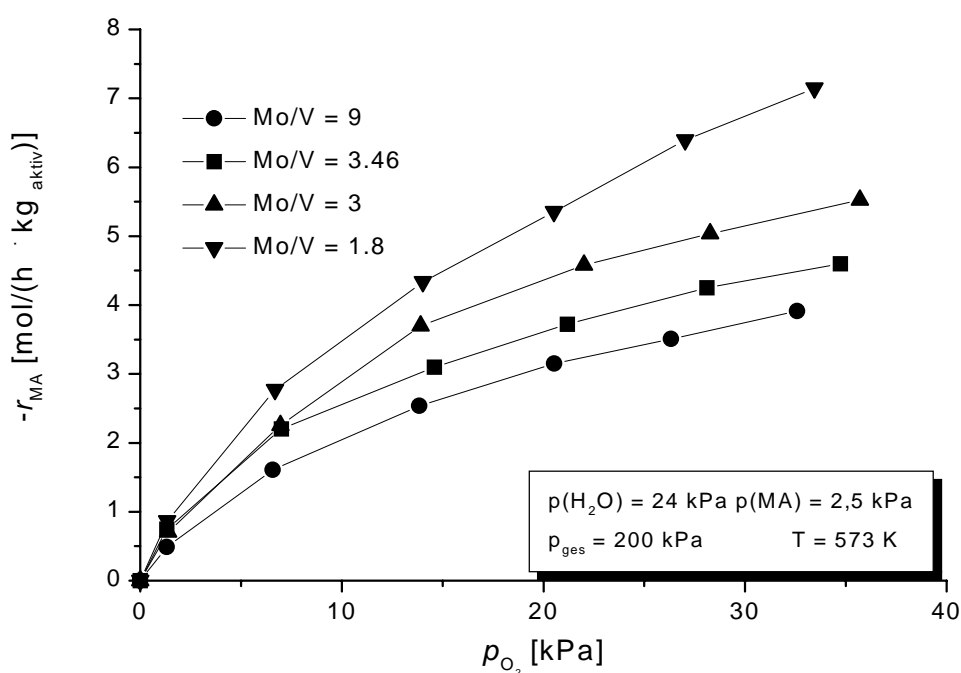


Abbildung 3-27: Stationäre Methacrolein-Umsetzungsgeschwindigkeit an Mischoxid-Katalysatoren mit verschiedenem V-Gehalt, Abhängigkeit von $p(\text{O}_2)$ [Petzoldt 1999]

Transiente Reoxidationsexperimente ermöglichten den direkten Beweis, daß die Reoxidation der reduzierten Zentren am Katalysator mit steigendem V-Gehalt beschleunigt wird (Tabelle 3-5). Die bei V-reichen Katalysatoren erhöhte Reoxidationsgeschwindigkeit führt dazu, daß mehr aktiver Sauerstoff für die Edukt-Oxidation

verfügbar ist, entsprechend nimmt die Aktivität bei der Umsetzung des Edukts zu. Die Korrelation der Reoxidationskinetik mit der stationären Aktivität zeigt auch, daß in der Tat die Sauerstoffaktivität des Katalysators die Umsetzungsgeschwindigkeit des Edukts schon bei kleinem Edukt- zu Sauerstoff-Verhältnis limitiert.

Tabelle 3-5: Reoxidationskinetik der Mischoxid-Katalysatoren mit variiertem Vanadiumgehalt

Mo/V-Verhältnis	Vorbehandlung Wasserstoff-Reduktion	Ausgangsreduktionsgrad R_0	$r(O_2)$ [mmol/(hm ²)]	$r(O_2)$ [mol/(hkg _{aktiv})]
9	$p_0(H_2) = 30 \text{ kPa}$ $t_{\text{Red}} = 1 \text{ h}$	2,59	1,4	18
3,46	$p_0(H_2) = 30 \text{ kPa}$ $t_{\text{Red}} = 2,15 \text{ h}$	2,4	1,6	26
3	$p_0(H_2) = 30 \text{ kPa}$ $t_{\text{Red}} = 3 \text{ h}$	2,62	2,6	39
1,8	$p_0(H_2) = 30 \text{ kPa}$ $t_{\text{Red}} = 3,5 \text{ h}$	2,51	2,8	48

Verschiedene Gründe können als Ursache für die bei zunehmendem V-Gehalt beschleunigte Reoxidation vermutet werden. Zunächst wurde das Vorliegen verschiedener Phasen bei unterschiedlichem V-Gehalt beobachtet [Dieterle 1998], die eine entsprechend unterschiedliche Reoxidationsgeschwindigkeit aufweisen können.

Eine Reoxidationsaktivität des in reduzierter Form vorliegenden Vanadiums ist eher unwahrscheinlich, da ESCA-Messungen zeigten, daß dieses unter ähnlichen Bedingungen seine Oxidationsstufe nicht ändert und sich im Bulk des Katalysators anreichert [Gottschall 1999]. Vielmehr ist wahrscheinlich, daß das Vanadium einen synergistischen Effekt auf die Reoxidation der reduziert vorliegenden Mo-Atome ausübt, z.B. durch einen elektronischen Einfluß.

Wie stationäre Experimente zeigten, wurde parallel zur Edukt-Aktivität auch die Folgeoxidation mit zunehmendem V-Gehalt gesteigert. Die Selektivität der Umsetzung nahm deshalb bei höherem V-Gehalt trotz erhöhter Edukt-Aktivität ab. Das Selektivitätsmaximum wurde analog zur Acrolein-Umsetzung [Andrushkevich 1993] bei einem Mo/V-Verhältnis von 3 beobachtet.

3.5.2.2 Variation des W-Gehalts von Mischoxiden

In einer zweiten Katalysatorreihe wurde der Wolfram-Gehalt der Mischoxidkatalysatoren $\text{Mo}_{0,71}\text{V}_{0,21}\text{W}_y\text{O}_x$ variiert. Analog zur V-Reihe stimmen die in der stationären Katalysator-Aktivität und in der Reoxidationskinetik beobachteten Trends überein: die Reoxidationsgeschwindigkeit der Katalysatoren besitzt ebenso wie die stationäre Methacrolein-Umsetzung bei einem Mo/W-Verhältnis von 8,7 den höchsten Wert (Tabelle 3-6) [Fehlings 1999]. Ebenfalls kann deshalb abgeleitet werden, daß die bei dem Mo/W-Verhältnis von 8,7 maximierte Reoxidationsgeschwindigkeit zu einer maximierten Sauerstoffaktivität und damit zur höchsten stationären Umsetzungsaktivität in dieser Reihe führt.

Tabelle 3-6: Reoxidationskinetik der Mischoxid-Katalysatoren mit variiertem Wolfram-gehalt

Mo/W-Verhältnis	Vorbehandlung H_2 -Reduktion	Ausgangsreduktions- grad R_0	$r(\text{O}_2)$ [mol/(hkg _{aktiv})]
20,8	$p_0(\text{H}_2) = 30 \text{ kPa}$ $t_{\text{Red}} = 4,5 \text{ h}$	2,1	18,4
8,7	$p_0(\text{H}_2) = 30 \text{ kPa}$ $t_{\text{Red}} = 2 \text{ h}$	2,3	24
3,27	$p_0(\text{H}_2) = 30 \text{ kPa}$ $t_{\text{Red}} = 4,9 \text{ h}$	2,1	17
2	$p_0(\text{H}_2) = 30 \text{ kPa}$ $t_{\text{Red}} = 3 \text{ h}$	2,2	10,5
1	$p_0(\text{H}_2) = 30 \text{ kPa}$ $t_{\text{Red}} = 3,1 \text{ h}$	2,2	17

3.5.2.3 Vergleich zwischen Matrixphase und Cs,P-dotierter Matrixphase

Stationäre Experimente zeigten, daß die Dotierung der Matrixphase mit Cs und P zu einer deutlich herabgesetzten Methacrylsäureoxidation bei nahezu unveränderter Methacrolein-Aktivität führt (Abbildung 3-28).

Da die Anzahl der Säure-Adsorptionszentren bei beiden Katalysatoren gleich ist (siehe Kapitel 3.2.4), müssen die verschiedenen Säure-Oxidationsgeschwindigkeiten in einer unterschiedlichen Aktivität der Zentren begründet sein. Diese kann, wie unter 3.5.2.1 ausgeführt, durch eine veränderte Reoxinationskinetik verursacht werden. Zur näheren Charakterisierung wurde deshalb die Reoxinationskinetik der Katalysatoren vergleichend untersucht. Abbildung 3-29 gibt die Sauerstoffaufnahme-geschwindigkeit dieser Katalysatoren bezogen auf ihre Oberfläche A wieder.

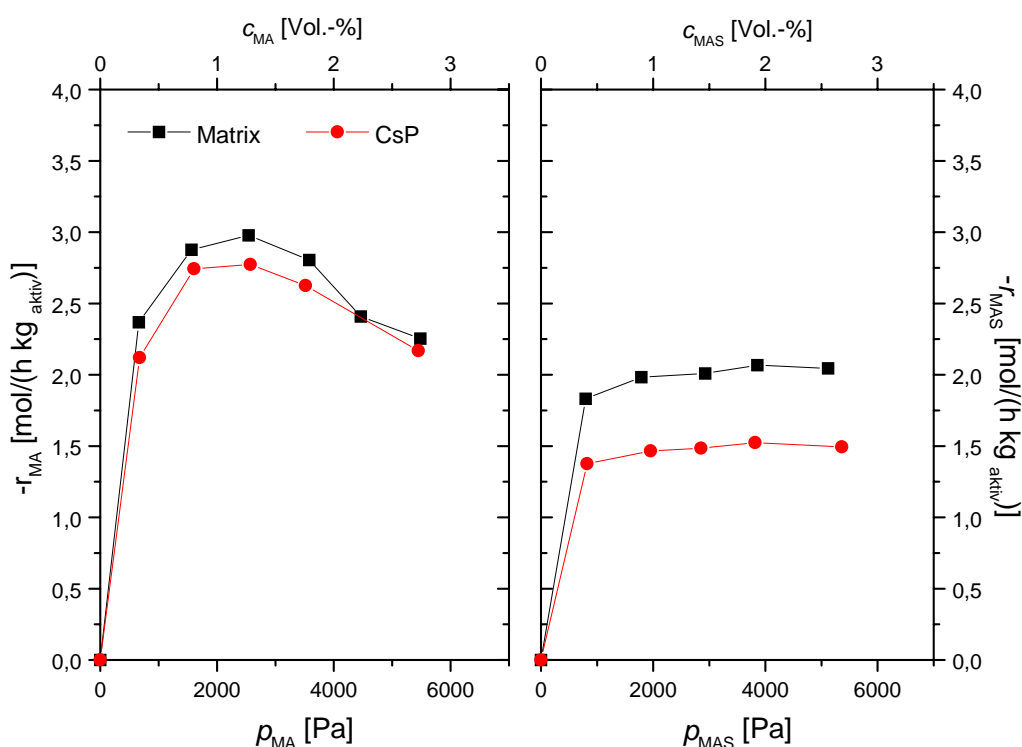


Abbildung 3-28: Vergleich der stationären Umsetzung von Methacrolein und Methacrylsäure an der Matrixphase und an der Cs,P-dotierten Matrixphase [Petzoldt 1999]

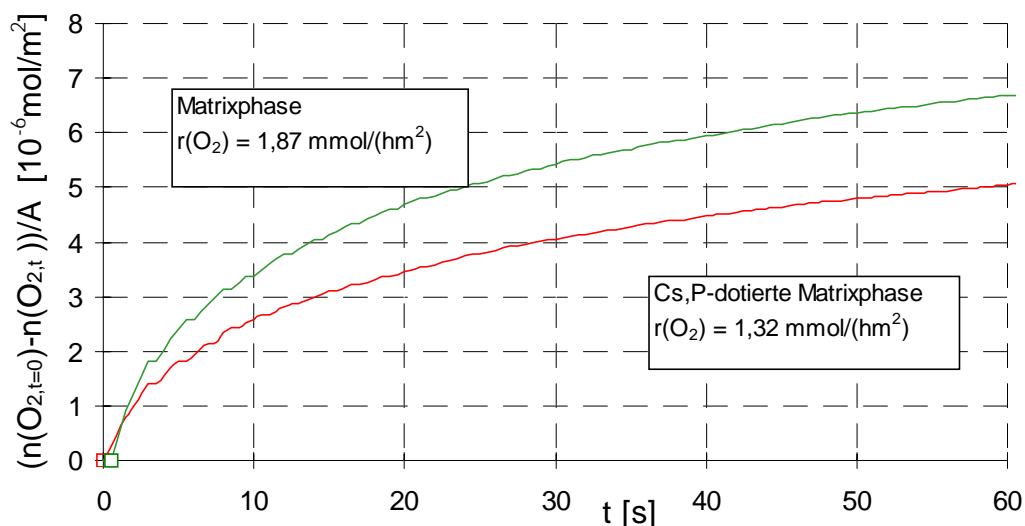


Abbildung 3-29: Vergleich der Reoxidationskinetik der Matrixphase und einer Cs,P-dotierten Matrixphase, $T = 573 \text{ K}$, $R_0 = 2,5 \%$

Die Dotierung bewirkt eine deutliche Absenkung der Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit des Katalysators. Bei den hier durchgeführten Versuchen wird grundsätzlich die Reoxidationskinetik aller reduzierten Zentren abgebildet. Eine Unterscheidung zwischen der Reoxidation der Zentren, die in der Methacrolein bzw. in der Methacrylsäure-Umsetzung aktiv sind, ist hierbei nicht möglich. Da die Dotierung aber keinen Einfluß auf die stationäre Methacrolein-Umsetzung hatte, läßt sich vermuten, daß die Reoxidationskinetik der bei der Methacrolein-Umsetzung aktiven Zentren bei beiden Katalysatoren gleich ist. Die oben ermittelte, herabgesetzte Reoxidationskinetik der Cs,P-dotierten Probe läßt sich somit mit hoher Wahrscheinlichkeit einer herabgesetzten Reoxidationsgeschwindigkeit der bei der Säureoxidation aktiven Zentren zuordnen.

3.5.2.4 Vergleich der Reoxidationsgeschwindigkeiten zwischen Matrixphase und HPA

Wie in Kapitel 3.3.2 gezeigt, liegt die Acrolein-Umsetzungsgeschwindigkeit an der Matrixphase deutlich höher als am HPA-Kontakt. Die transiente Edukt-Umsetzung lieferte bereits Hinweise auf eine an der HPA herabgesetzte Menge an aktivem Sauerstoff. Dies läßt eine generell niedrige Aktivität der HPA's bei Oxidationsreaktionen vermuten. Dennoch könnte eine hohe Reoxidationsgeschwindigkeit der wenigen reduzierten Zentren zu einer hohen stationären Aktivität führen. Zur näheren Charakterisierung wurde deshalb die Reoxidationsgeschwindigkeit der Matrixphase und der HPA vergleichend untersucht.

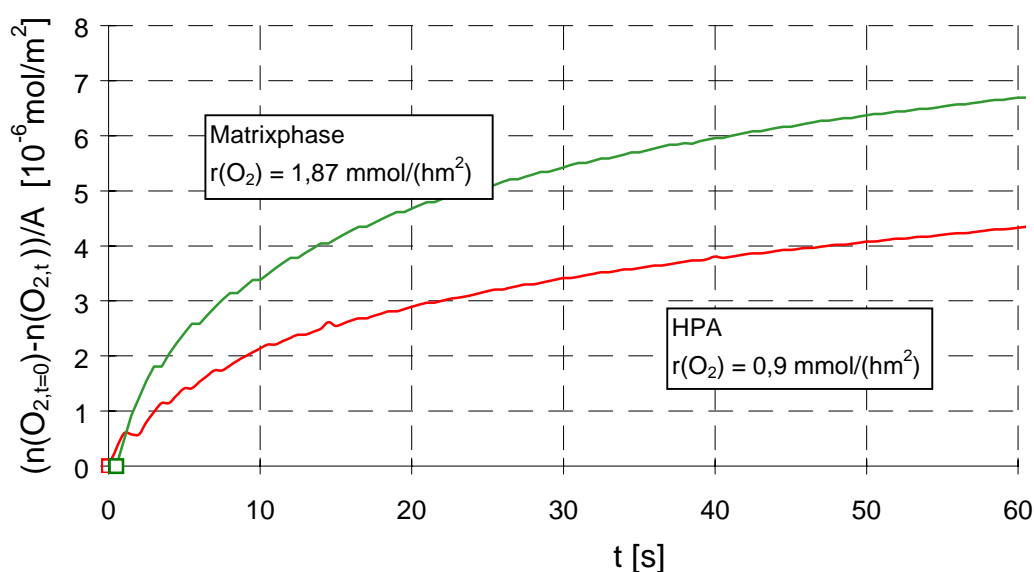


Abbildung 3-30 :Vergleich der Reoxidationskinetik der Matrixphase und einer Heteropolysäure, $T = 573 \text{ K}$

Die Reoxidation an der HPA ist deutlich langsamer als an der Matrixphase. Zusätzlich zeigte sich in den Versuchen, daß ein Redoxzyklus an der HPA unter maximalem Reduktionsgrad von 2 % bereits teilweise zur irreversiblen Zerstörung und zur Desaktivierung des Katalysators führte. Der Kontakt verfärbte sich im oxidierten Zustand

von gelbgrün (Ausgangszustand vor der ersten Reduktion) nach dunkelgrün (reoxidierter Zustand nach dem ersten Redoxzyklus), die Oberfläche vergrößerte sich hierbei von $15 \text{ m}^2/(g_{\text{Aktiv}})$ auf etwa $20 \text{ m}^2/(g_{\text{Aktiv}})$, die Reoxidationsgeschwindigkeit nahm mit zunehmender Zyklenzahl deutlich ab. Am Mischoxid-Katalysator wurde hingegen beobachtet, daß eine Reduktion von bis zu 3 % keine Veränderung der Reoxidationskinetik mit zunehmender Zyklenzahl bewirkt (vgl. Kapitel 3.5.1.3).

Die HPA besitzt folglich im Vergleich zum Mischoxid eine geringere Reoxidationsaktivität und ist nicht in der Lage, vergleichbare Sauerstoffmengen reversibel abzugeben.

3.5.2.5 Zusammenfassung der vergleichenden Untersuchung der Reoxidationskinetik

Eindeutig konnte die Reoxidationsgeschwindigkeit der gleichmäßig vorreduzierten Katalysatoren mit variiertem V- und W-Gehalt mit ihrer stationären Methacrolein-Aktivität korreliert werden.

Diese Korrelation macht offensichtlich, daß in der Tat die Sauerstoffaktivität des Katalysators die Umsetzungsgeschwindigkeit des Edukts über einen großen Konzentrationsbereich bestimmen muß. Eine Erhöhung der Eduktkonzentration bewirkt dementsprechend schon ab kleinen Konzentrationen keine Steigerung der Aktivität. Die Umsetzung kann nur durch die Erhöhung der Sauerstoffaktivität, z.B. durch die bei hohem V-Gehalt beobachtete beschleunigte Reoxidation von reduzierten Zentren gesteigert werden. Eine entscheidende Beeinflussung der Anzahl an Aktivzentren durch den V-Gehalt, welche zunächst auch die beobachteten Abhängigkeiten in der stationären Aktivität verursachen könnte, kann aufgrund obiger Korrelation mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden.

Die Variation des V- und W-Gehalts brachte für die Selektivität der Umsetzung im Vergleich zur Matrixphase keine Verbesserung. Im Falle des W war die Reoxidationsgeschwindigkeit bereits bei der Matrixphasen-Stöchiometrie maximiert. Bei V-Variation konnte zwar die Reoxidationsgeschwindigkeit mit höherem V-Gehalt gesteigert werden, die Selektivität der Umsetzung nahm jedoch aufgrund erhöhter Folgeoxidation ab.

Im Falle der Cs,P-dotierten Probe konnte die Selektivität bei der Methacrolein-Umsetzung deutlich gesteigert werden. Aufgrund obiger Untersuchungen kann dies mit hoher Wahrscheinlichkeit einer verlangsamten Reoxidation der bei der Folgeoxydation aktiven Zentren zugeordnet werden.

Die Reoxidationsversuche am HPA-Kontakt zeigten, daß dieser Katalysator eine im Vergleich zum Mischoxid herabgesetzte Sauerstoffaktivität besitzt. Der Katalysator wird bei der Abgabe relativ kleiner Sauerstoffmengen irreversibel zerstört und weist eine im Vergleich zum Mischoxid geringe Reoxidationsgeschwindigkeit auf. Dementsprechend erfolgt eine stationäre Eduktumsetzung, bei welcher die Sauerstoffaktivität des Katalysators schon ab geringem Edukt- zu Sauerstoffverhältnis geschwindigkeitsbestimmend ist, mit vergleichsweise geringer Geschwindigkeit (vgl. Abbildung 3-17).

3.5.3 Untersuchung der Reoxidationskinetik am Mischoxid

Ziel der Messungen war die Erarbeitung des Geschwindigkeitsgesetzes für die Katalysator-Reoxidation. Auch sollte ein möglicher Einfluß von Wasser auf die Reoxidationskinetik näher untersucht werden. Die Untersuchungen dienen dem tieferen Verständnis der Vorgänge bei der stationären Edukt-Umsetzung und ermöglichen es, mechanistische Vorstellungen bezüglich der Katalysator-Reoxidation zu gewinnen.

3.5.3.1 Abhängigkeit vom Reduktionsgrad des Katalysators

Wie in Kapitel 3.3.1 erörtert wurde, steht für die Methacrolein-Umsetzung deutlich weniger aktiver Sauerstoff am Katalysator zur Verfügung als für die Reaktion von Acrolein. Des weiteren zeigten stationären Messungen, daß bei der Methacrolein-Umsetzung die Sauerstoffaktivität bereits bei sehr kleinen Methacrolein-Partialdrücken geschwindigkeitsbestimmend ist (vgl. Abbildung 3-1). Es galt nun zu klären, inwiefern die Reoxidationsgeschwindigkeit vom Reduktionsgrad des Katalysators abhängt und ob ein bei der Methacrolein-Umsetzung zu diskutierender geringer Katalysator-Reduktionsgrad dazu führen kann, daß die Reaktion schon bei kleinen Edukt-Konzentrationen nur

von der Sauerstoffaktivität bestimmt wird. In transienten Experimenten wurde deshalb die Reoxidationsgeschwindigkeit bei verschiedenen Katalysator-Reduktionsgraden untersucht (Abbildung 3-31).

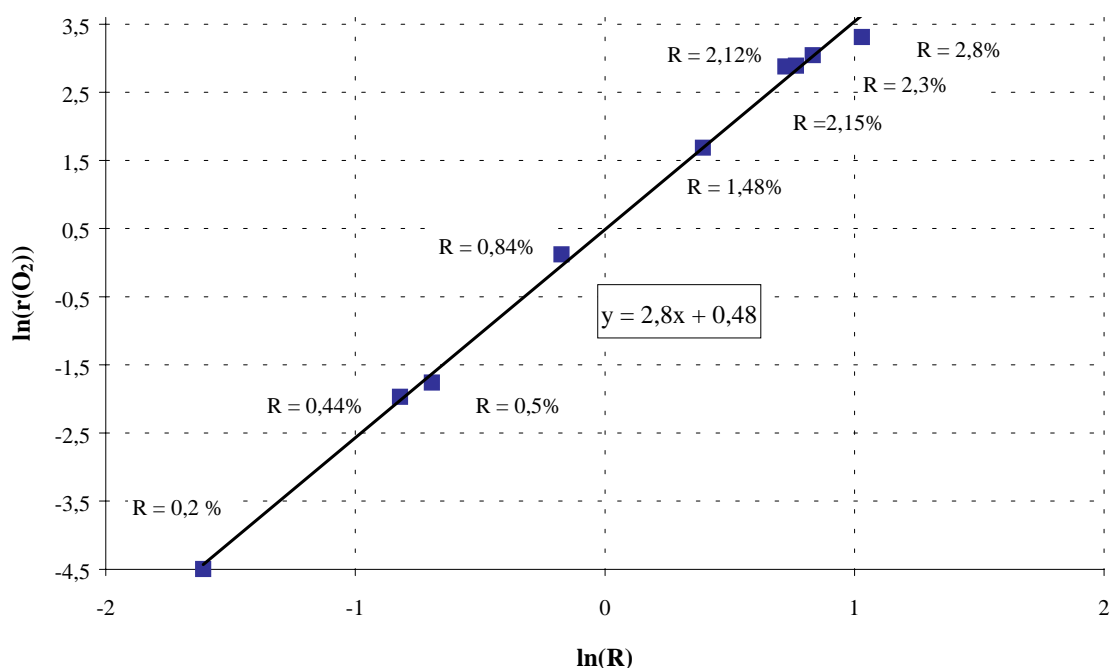


Abbildung 3-31: Abhängigkeit der Reoxidationsgeschwindigkeit vom Reduktionsgrad,
 $T = 573 \text{ K}$, $p(O_2) \sim 8 \text{ kPa}$

Man erkennt, daß für Reduktionsgrade von $R < 1,5 \%$ die Ordnung bei > 2 liegt und bei höheren Reduktionsgraden auf etwa 1 abfällt. Eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von R aufgrund einer Oberflächenveränderung kann ausgeschlossen werden, da sich die BET-Oberfläche des Katalysators bis zu einem Reduktionsgrad von $R > 3,5 \%$ nicht verändert (vgl. Kapitel 3.5.1.5).

Die bei geringen Reduktionsgraden überproportionale Zunahme der Reoxidationsgeschwindigkeit mit R trägt vermutlich wesentlich zu den großen Unterschieden in der Aktivität der Edukte Acrolein und Methacrolein bei. Der geringere Reduktionsgrad des Katalysators bei der Methacrolein-Umsetzung (vgl. Kapitel 3.5.4.1) bedingt nicht nur eine

geringere Anzahl an reoxidierbaren Zentren, sondern eine zusätzliche Herabsetzung ihrer Reoxidationsaktivität. Dies kann wie folgt erklärt werden:

Der niedrige Reduktionsgrad bei der Methacrolein-Umsetzung wird durch eine sehr geringe Sauerstoffaktivität des Katalysators gegenüber diesem Substrat verursacht. Nur in hoch oxidiertem Zustand besitzt der Katalysator eine schwach gebundene Sauerstoff-Spezies, welche in der Lage ist die Aktivierungsenergie für die Oxidation des Methacrolein-Adsorbats aufzubringen. Aufgrund der geringen Bindungsstärke erfordert die Regeneration dieser Sauerstoff-Spezies einen hohen Sauerstoffpartialdruck, die Reoxidationsaktivität dieses nur schwach reduzierten Katalysators ist stark vermindert.

Dies macht verständlich, warum die Methacrolein-Umsetzung um ein Vielfaches kleiner ist als die Acrolein-Umsetzung und darüberhinaus die Reoxidation des Katalysators schon ab kleinem Methacrolein zu Sauerstoff-Verhältnis geschwindigkeitsbestimmend wird.

Eine Erklärung für die hohe Ordnung der Reoxidationsgeschwindigkeit bzgl. R könnte in der von R abhängigen Entstehung verschiedener reduzierter Spezies liegen. Bei der Reduktion von MoO_3 wurde beobachtet, daß zunächst Punktdefekte gebildet werden und erst bei höherem Reduktionsgrad Scherebenen im Katalysator entstehen, die unter ähnlichen Bedingungen leicht reoxidiert werden können [Gai-Boyes 1992]. Man kann sich nun vorstellen, daß diese verschiedenen reduzierten Spezies einen synergistischen Effekt auf die Reoxidation ausüben, z.B. könnte ein reduziertes Zentrum eine molekulare Adsorption von Sauerstoff bewerkstelligen und den Sauerstoff dadurch für den Einbau an benachbarten reduzierten Zentren aktivieren. Dies könnte als Erklärungsansatz für die bestimmte Ordnung von > 2 bzgl. des Reduktionsgrads dienen (vgl. Seite 108).

In weiteren Experimenten konnte gezeigt werden, daß für die Beschreibung der Reoxidationskinetik die Berücksichtigung eines allgemeinen Reduktionsgrades R nicht ausreicht. Ein Katalysator, der nach der Reduktion ohne weitere Vorbehandlung reoxidiert wurde, zeigt bei vergleichbarem Reduktionsgrad eine höhere Aktivität als ein zuvor schon zum Teil reoxidierter Katalysator.

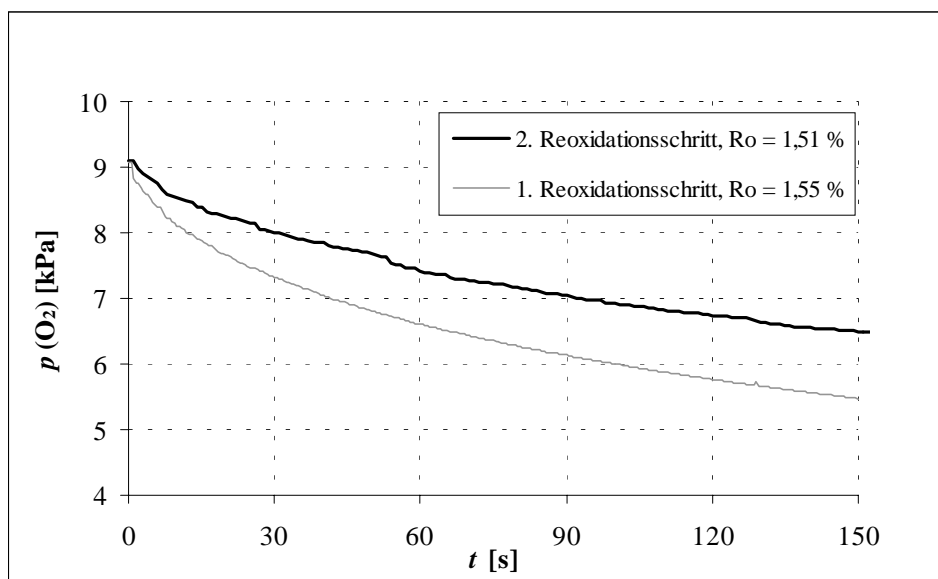


Abbildung 3-32: Vergleich der Reoxidationskinetik verschieden vorbehandelter Katalysatoren (frisch reduziert bzw. teilweise reoxidiert) bei gleichem Reduktionsgrad R

Im Katalysator liegen also verschiedenartige oxidierbare Zentren vor, die sich in ihrer Aktivität unterscheiden. Eine Bestimmung der kinetischen Parameter bei zwar gleichem Gesamtreduktionsgrad, aber unterschiedlicher Vorbehandlung führt somit zu fehlerhaften Ergebnissen und muß vermieden werden.

3.5.3.2 Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich Sauerstoff

Durch Variation des Sauerstoffpartialdruckes wurde bei konstantem Reduktionsgrad und konstanter Vorbehandlung die Sauerstoffordnung nach der Methode der Anfangsgeschwindigkeit bestimmt. Zur näheren Charakterisierung der Zentren mit verschiedener Aktivität (vgl. Abbildung 3-32) wurde die Sauerstoffordnung bei dem ersten und dem zweiten Reoxidationsschritt bestimmt.

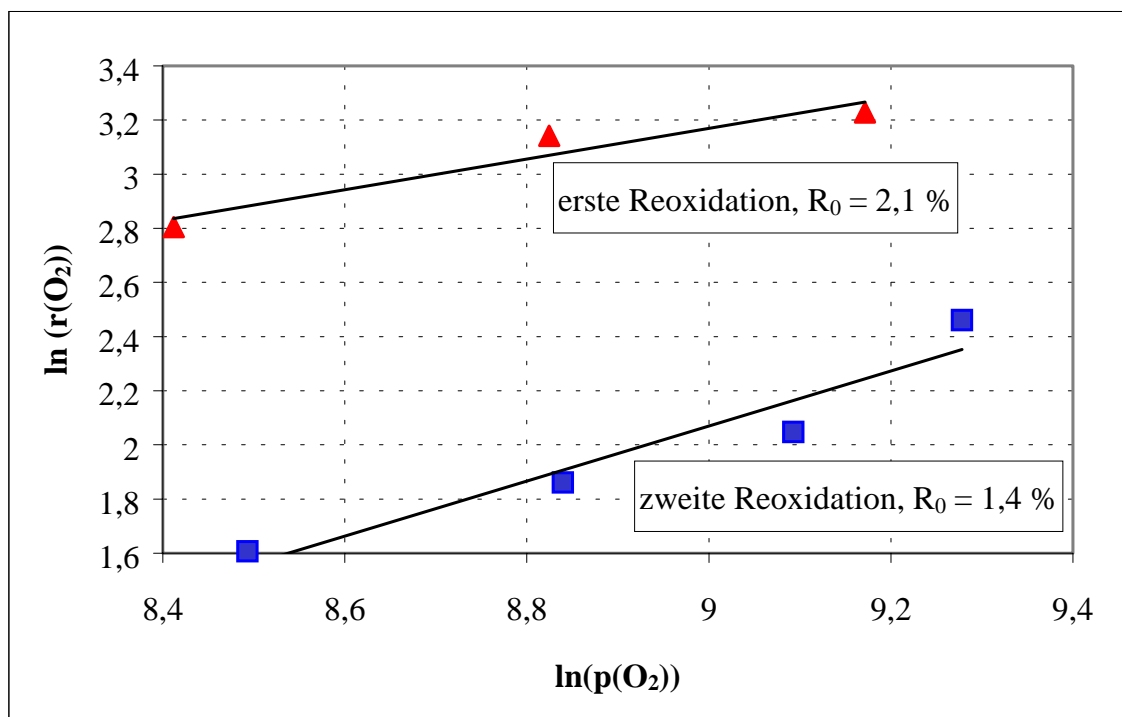


Abbildung 3-33: Bestimmung der Sauerstoffordnung

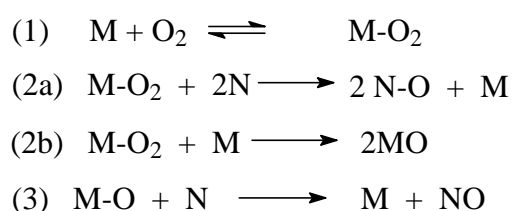
Die Sauerstoffordnung beträgt in etwa 0,5 bei dem ersten Reoxidationsschritt. Bei einem vorher schon teilweise reoxidierten Katalysator steigt die Ordnung auf etwa 1 an.

Die Versuche haben gezeigt, daß die Reoxidationskinetik des Mischoxids nicht durch einen in der Literatur oft herangezogenen, allgemein gültigen Ansatz des Typs:

$$r(O_2) = kp(O_2)^n R^y$$

erfaßt werden kann. Je nach eingestelltem Reduktionsgrad bzw. der Art der Vorbehandlung verändern sich die Ordnungen n und y . Da in diesem Ansatz nicht das Vorliegen verschiedenartiger reduzierter Zentren berücksichtigt wird, sondern nur der Gesamt-reduktionsgrad, führt dieser Ansatz auch zur scheinbaren Änderung der Geschwindigkeitskonstante, sobald die relativen Konzentrationen der Zentren verschiedener Aktivität von R abhängen. Die oben genannten Argumente begründen höchstwahrscheinlich auch die Diskrepanzen in den in der Literatur bestimmten Sauerstoffordnungen an ähnlichen Mischoxidsystemen (vgl. Kapitel 1.3.3.3).

Ein allgemeines Schema der Reoxidation, welches das Vorliegen unterschiedlich aktiver Zentren berücksichtigt, muß deshalb postuliert werden: Der Gesamtreduktionsgrad wird durch das Vorliegen verschiedener reduzierter Spezies bedingt. Vereinfacht können zwei unterschiedliche Zentren postuliert werden (M bzw. N). Es kann sich hierbei um chemisch unterschiedliche Zentren (verschiedene Metallionen), um ein Zentrum in unterschiedlichen Oxidationsstufen als auch um ein Zentrum in unterschiedlicher örtlicher Position handeln (Lage an der Oberfläche oder im Bulk des Katalysators).



Reaktionsschritt 1 berücksichtigt hierbei, daß der Sauerstoffeinbau ins Gitter höchstwahrscheinlich über eine molekular adsorbierte Spezies als Zwischenstufe erfolgt [Che 1982]. Nach diesem postulierten Mechanismus können nur die M-Zentren Sauerstoff molekular adsorbieren. Der Sauerstoff wird letztendlich auf die N-Zentren übertragen (spill over von M auf N). Die Gleichungen sind als Hypothese zu verstehen und dienen zu einer möglichen Erklärung der gefundenen Abhängigkeiten. Unter der Annahme, daß die verschiedenen Schritte jeweils geschwindigkeitsbestimmend sind und die anderen Gleichgewichte als nahezu eingestellt angenähert werden [Boudart 1968], leiten sich folgende kinetische Gleichungen ab (K = jeweilige Gleichgewichtskonstante):

$$\begin{aligned}
 (1) \quad & r(\text{O}_2) = k_1 [\text{M}] p(\text{O}_2) \\
 (2a, b) \quad & r(\text{O}_2) = k_{2a} K_1 [\text{M}] [\text{N}]^2 p(\text{O}_2) + k_{2b} K_1 [\text{M}]^2 p(\text{O}_2) \\
 (3) \quad & r(\text{O}_2) = 0.5 k_3 K_1^{0.5} K_{2b}^{0.5} [\text{M}] [\text{N}] p(\text{O}_2)^{0.5}
 \end{aligned}$$

Diese Ansätze müssen als Grenzfälle betrachtet werden, da hierbei nur ein Schritt als geschwindigkeitsbestimmend angenommen wird, während die anderen Schritte hinreichend schnell erfolgen. Der Einfluß der Rückreaktion im geschwindigkeits-

bestimmenden Schritt kann vereinfacht vernachlässigt werden, da die Konzentration des Produkts sehr gering ist, solange die nachfolgenden Schritte vergleichbar schnell sind. Die beim zweiten Reoxidationsschritt bestimmte Sauerstoffordnung von 1 zusammen mit der bei diesen Reduktionsgraden gefundenen Ordnung von ≥ 2 bzgl. des Reduktionsgrades deuten auf die dissoziative Adsorption von Sauerstoff als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt hin (Gleichung 2a, 2b). Eine Ordnung größer als 2 bezüglich des Reduktionsgrades kann durch einen verstärkt ablaufenden Sauerstoffeinbau nach Gleichung (2a) anstatt von (2b) bei zunehmendem Reduktionsgrad verstanden werden. Vorstellbar ist hier, daß mit zunehmendem Reduktionsgrad diese N-Zentren verstärkt gebildet werden. So wurde an MoO_3 ein Übergang von der Entstehung von Punktdefekten zur Entstehung von Scherebenen mit steigenden R nachgewiesen [Gai-Boyes 1992].

Bei höherem Reduktionsgrad und beim ersten Reoxidationsschritt scheint aufgrund der bestimmten Ordnung von $\frac{1}{2}$ bzgl. Sauerstoff die nach der dissoziativen Adsorption stattfindende Reoxidation geschwindigkeitsbestimmend zu sein (Schritt 3). Weiterhin deutet die ab $R > 2$ beobachtete lineare Abhängigkeit der Reoxidationsgeschwindigkeit vom Reduktionsgrad darauf hin, daß sich ab einem bestimmten Reduktionsgrad bei weiterer Reduktion nur noch eine Spezies mit hoher Reoxidationsaktivität weiter ausbildet (z.B. N). Dies wird durch die stark unterschiedlichen Aktivierungsenergien bei niedrigem und höherem Reduktionsgrad bestätigt.

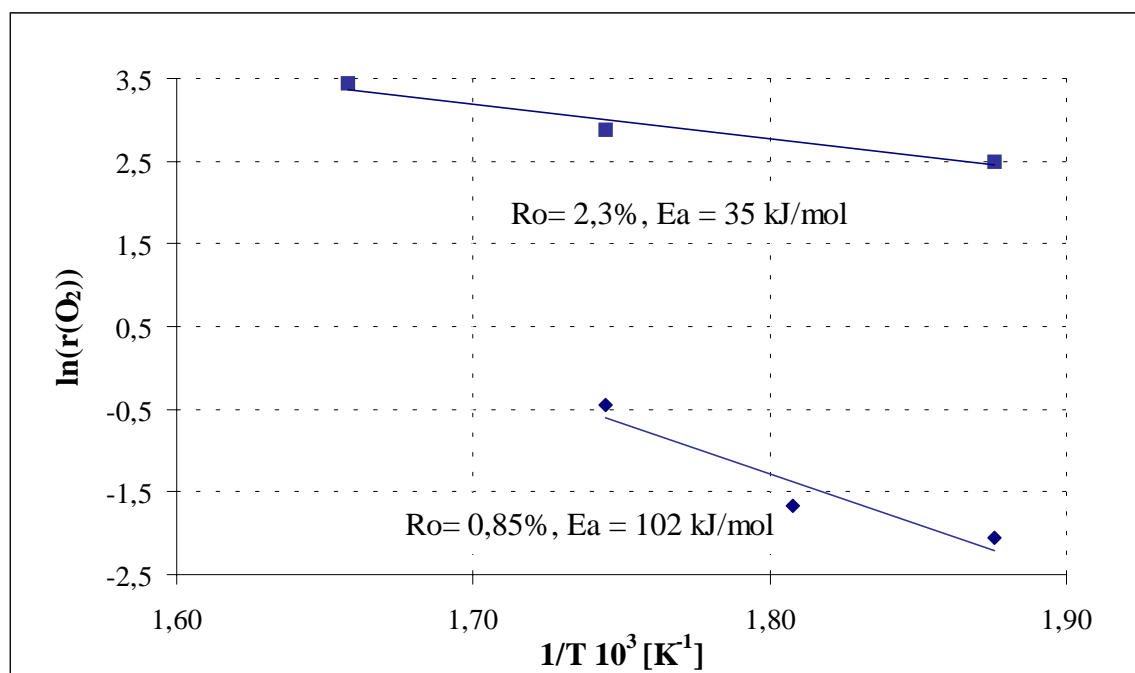


Abbildung 3-34: Bestimmung der Aktivierungsenergie der Reoxidation bei verschiedenem R_0

Ob es sich bei den Zentren M und N um chemisch oder örtlich verschiedene reduzierte Zentren handelt, läßt sich nicht eindeutig festlegen. Die Veränderung des Reduktionsgrades bei der Reoxidation der in einer Katalysatorschicht entfernbaren Sauerstoffatome liegt bei $R \sim 0,4\%$ (Annahme: Katalysatorsystem ist entsprechend der röntgenographisch bestimmten Mo_5O_{14} -Struktur aus eckenverknüpften Oktaedern aufgebaut, Mo-Abstand $\sim 4 \text{ nm}$ [Werner 1997], Katalysatoroberfläche $16,5 \text{ m}^2/(\text{g}_{\text{Aktiv}})$, Entfernung von einem Sauerstoffatom pro Oktaeder). Demnach könnte bei der Untersuchung des zweiten Reoxidationsschrittes überwiegend eine tieferliegende Schicht reoxidiert werden. Allerdings wäre dann eher zu erwarten, daß die Diffusion und nicht die dissoziative Adsorption geschwindigkeitsbestimmend ist; d.h. man hätte hier eine Ordnung von $\leq 1/2$ bzgl. Sauerstoff erwartet.

Wahrscheinlicher ist deshalb das Vorliegen von chemisch unterschiedlichen, reduzierten Spezies bzw. von einer Spezies in verschiedenen Oxidationsstufen. Eine Aufklärung kann hier jedoch nur durch spektroskopische Untersuchungen erfolgen.

3.5.3.3 Einfluß von Wasser auf die Reoxidation

In stationären Experimenten zeigte sich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit von Acrolein und von Methacrolein im Bereich, in dem die Reoxidation des Katalysators geschwindigkeitsbestimmend ist, durch die Zugabe von Wasser in ähnlicher Weise wie durch die Erhöhung der Sauerstoffkonzentration gesteigert werden kann.

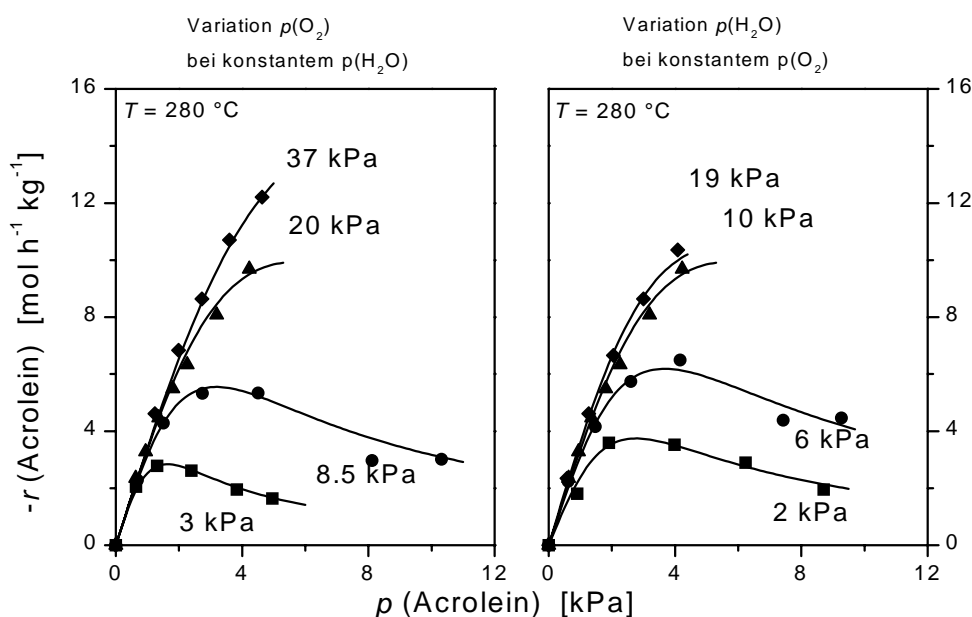


Abbildung 3-35: Einfluß von Sauerstoff und Wasser auf die Acrolein-Umsetzung am Mischoxid [Stein 1997]

Eine Beschleunigung der Reoxidation durch Wasser aufgrund der Desorption von Reaktanden, die den Sauerstoffzutritt behindern, ist denkbar. Weiterhin könnte Wasser mit dem Katalysator reagieren und eine neue Phase ausbilden, wodurch andersartige reoxidierbare Zentren entstehen. Eine direkte katalytische Wirkung von an der Katalysatoroberfläche gebundenem Wasser beim Sauerstoffeinbau ist ebenfalls zu diskutieren.

Um den Einfluß von Wasser näher aufzuklären, wurde die Reoxidationskinetik in instationären Experimenten in Gegenwart und unter Ausschluß von Wasser untersucht. Der Katalysator wurde hierbei jeweils durch Wasserstoffreduktion auf einen Ausgangsreduktionsgrad von $R_0 = 1,7\%$ eingestellt. Die Sauerstoffaufnahme wurde

anhand GC/MS-Quantifizierung bestimmt. Die Abhängigkeit der Wasser-Adsorption vom Katalysator-Reduktionsgrad (Kapitel 3.2.3) zeigte bereits, daß die Adsorption von Wasser an den reduzierten Zentren stattfindet.

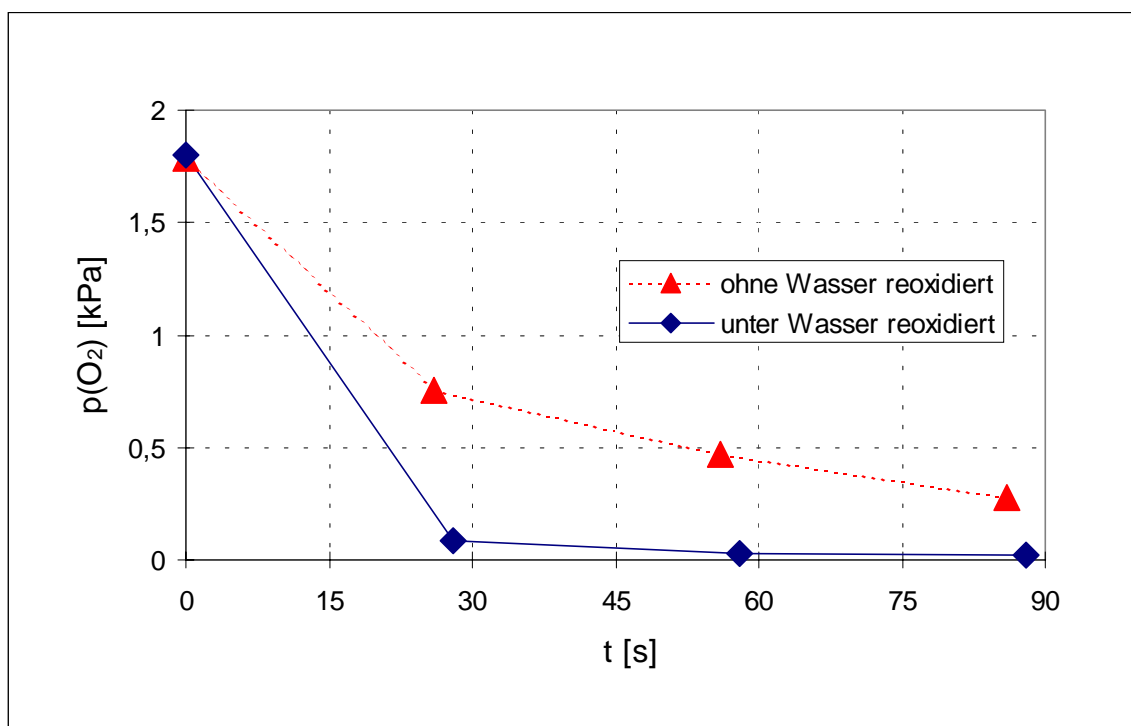


Abbildung 3-36: Reoxidation eines Mischoxidkatalysators in Gegenwart und unter Ausschluß von Wasser, $T = 573 \text{ K}$, $R_0 = 1,7\%$

Die Reoxidation wird, wie die Abbildung zeigt, in der Gegenwart von Wasser ($p(\text{H}_2\text{O}) = 2,6 \text{ kPa}$) stark beschleunigt. Die Ausbildung einer neuen Katalysatorphase kann als Ursache für die beschleunigte Reoxidation hier wahrscheinlich ausgeschlossen werden, da die Reoxidation unmittelbar nach der Wasserdosierung erfolgte und eine mögliche Ausbildung einer neuen Phase einen längeren Zeitraum in Anspruch nehmen sollte [Recknagel 1994]. Somit kann nur das an den reduzierten Zentren adsorbierte Wasser der Grund für den beschleunigten Sauerstoffeinbau sein (siehe Diskussion).

3.5.4 Bestimmung des Katalysator-Reduktionsgrades von Ausbauproben

3.5.4.1 Mischoxid-Katalysatoren

Innerhalb der transienten Edukt-Umsetzungsversuche am Mischoxid-Katalysator wurde festgestellt, daß Acrolein im Gegensatz zu Methacrolein in der Lage ist, große Sauerstoffmengen für die Edukt-Oxidation zu aktivieren (siehe Kapitel 3.3.1). Da bei höherem Reduktionsgrad zusätzlich die Reoxidationsgeschwindigkeit überproportional ansteigt, kann dies die stark erhöhte Acrolein-Aktivität bei der stationären Umsetzung bedingen. Unter Gültigkeit dieser Hypothese muß der Reduktionsgrad eines in der Acrolein-Umsetzung benutzten Katalysators deutlich größer sein als bei der Methacrolein-Umsetzung.

Zur vergleichenden Bestimmung des Katalysator-Reduktionsgrades wurden Ausbauproben des Mischoxidkatalysators der Zusammensetzung $\text{Mo}_{0.74}\text{V}_{0.16}\text{W}_{0.1}\text{O}_x$ (HP 435/2) hergestellt¹. Die Katalysatoren wurden hierzu über mehrere Stunden bei $T = 573 \text{ K}$ und vergleichbaren Sauerstoff- zu Eduktverhältnissen stationär gefahren, dann wurde der Katalysator nach Umschalten auf Stickstoff schnell abgekühlt.

Die Bestimmung des Reduktionsgrades der Katalysatoren wurde nach Überführung in die Sorptionsapparatur durch Sauerstoff-Aufgabe und Verfolgung des Zellendrucks bei $T = 573 \text{ K}$ bestimmt. Diese Bestimmungsmethode hat im Gegensatz zu chemischen Bestimmungsmethoden (z.B. potentiometrische Titration) den Vorteil, daß nur die unter stationären Bedingungen reoxidierbaren Metallkationen erfaßt werden. Da unmittelbar nach dem Hochheizen der Proben unter Luftausschluß kaum Oxidationsprodukte in der Gasphase der Zelle gefunden wurden, kann eine signifikante Veränderung des Reduktionsgrades durch eine Adsorbatverbrennung während der Probenvorbereitung ausgeschlossen werden.

¹ die Ausbauproben wurden freundlicherweise von Herrn Dipl.-Ing. M. Fehlings im Mikroreaktor hergestellt und zur Verfügung gestellt.

Bei der Bestimmung des Reduktionsgrades der Acrolein gefahrenen Ausbauprobe wurden auch nach der Reoxidation kaum Totaloxidaionsprodukte in der Zelle gefunden. Hier wurden also wenig Adsorbate verbrannt und der Druckabfall in der Zelle konnte als direktes Maß für die Reoxidation des Katalysators verwendet werden.

Im Gegensatz hierzu wurden bei der Reoxidation der Methacrolein-Ausbauprobe große Mengen an Totaloxidaionsprodukten gebildet. Der Katalysator ist bei der Methacrolein-Umsetzung mit einer beträchtlichen Menge von Kohlenstoffdepositen bedeckt. Diese werden durch Gasphasen-Sauerstoff bei der Reoxidation nur sehr langsam über einen Zeitraum von mehreren Stunden oxidiert. Da dieser Abbrand zeitlich konstant erfolgt (Abbildung 3-37) und die eigentliche Reoxidation des Katalysators nach etwa 1 h nahezu komplett abgeschlossen ist, kann der Druckanstieg, der nach Abschluß der Katalysator-Reoxidation beobachtet wird und der nur durch die Bildung der Totaloxidaionsprodukte bedingt wird, konstant für den gesamten Reoxidationsversuch korrigiert werden (vgl. Anmerkung am Ende dieses Kapitels). Dadurch ist eine Abschätzung des Reduktionsgrades des Katalysators über die Erfassung des Zellendrucks möglich.

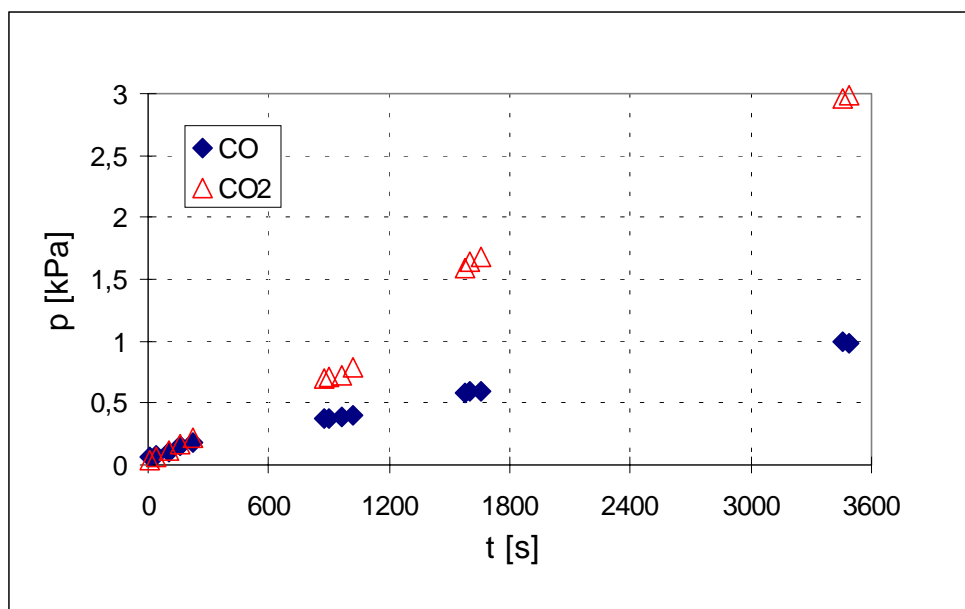


Abbildung 3-37: Adsorbat-Verbrennung an der Ausbauprobe unter Sauerstoff, $T = 573 \text{ K}$

Diese korrigierten Druckverläufe zeigen nun die Sauerstoffabnahme in der Zelle durch die Reoxidation des Katalysators. Sie sind zusammen mit dem daraus errechneten Reduktionsgrad in Abbildung 3-38 wiedergegeben.

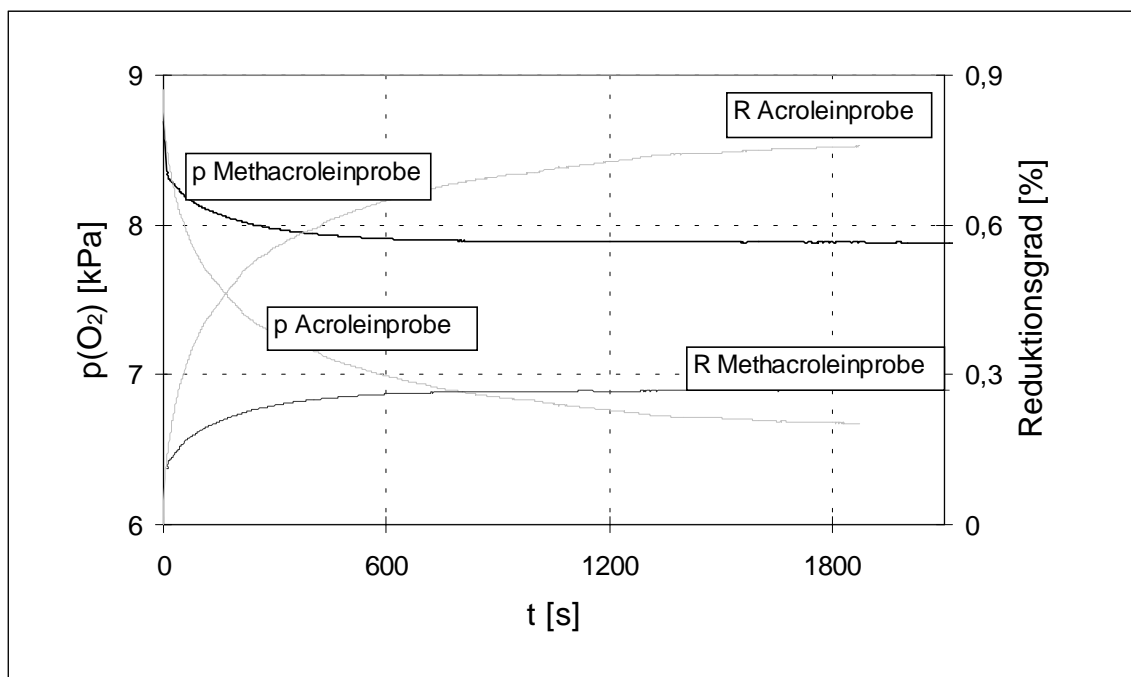


Abbildung 3-38: Reoxidation der Mischoxid-Ausbauproben, $T = 573 \text{ K}$

Es zeigt sich, daß der Reduktionsgrad des Katalysators unter stationären Bedingungen bei der Methacrolein-Umsetzung um ein Vielfaches kleiner ist als bei der Acrolein-Umsetzung.

Tatsächlich führt also das geringe Reduktionsvermögen des Methacroleins am Mischoxid-Katalysator auch unter stationären Bedingungen zu einem geringen Katalysator-Reduktionsgrad.

3.5.4.2 HPA-Katalysatoren

Sowohl die Reoxidationsversuche als auch das Reduktionsverhalten gegenüber den Substraten deuteten darauf hin, daß die HPA-Katalysatoren eine im Vergleich zum Mischoxid geringere Menge an Sauerstoff reversibel zur Verfügung stellen können. Der

Kontakt sollte entsprechend bei der stationären Edukt-Umsetzung einen geringen Reduktionsgrad aufweisen. Zur näheren Untersuchung wurde im Differentialkreislaufreaktor eine HPA-Ausbauprobe hergestellt, indem Acrolein stationär umgesetzt und der Katalysator anschließend unter N_2 abgekühlt wurde (Katalysator $H_3Cs_1P[Mo_{11}VO_{40}]$, Acrolein 1,7 %, Sauerstoff 9,2 %, $T = 553\text{ K}$, $p_{Ges} = 0,2\text{ MPa}^1$).

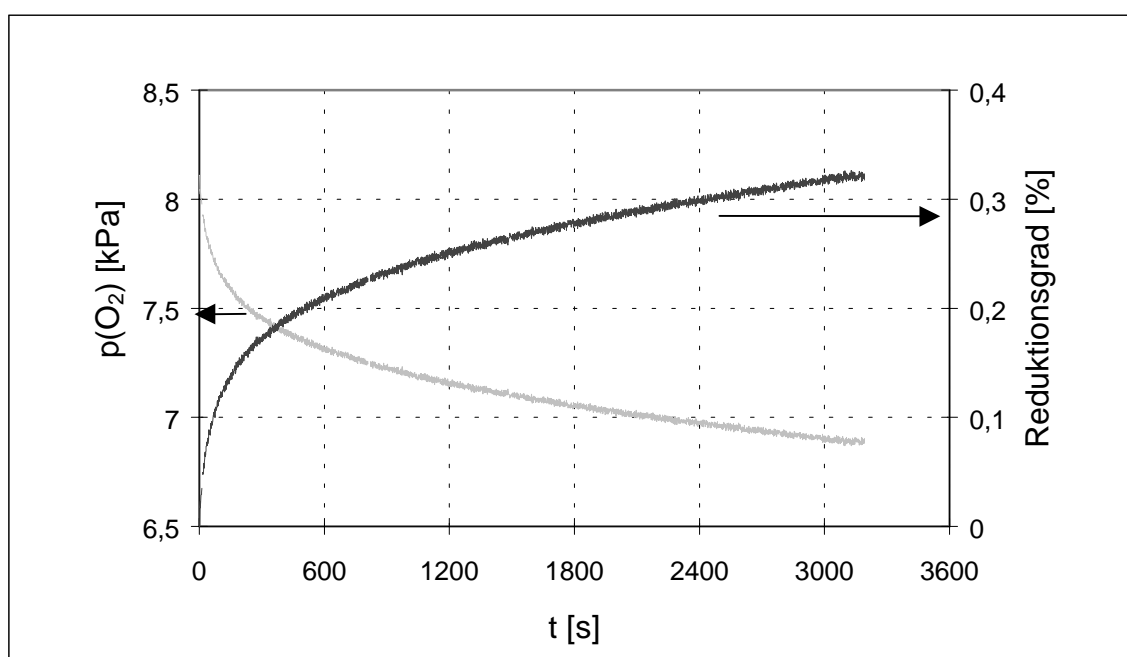


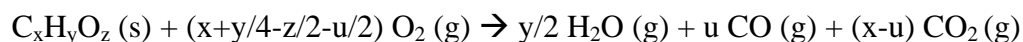
Abbildung 3-39: Reoxidation der Acrolein-gefahrenen HPA, $T = 573\text{ K}$.

Beim Hochheizen der Ausbauprobe unter Vakuum und anschließender Reoxidation bei 573 K zeigten sich ähnlich zur Acrolein-Mischoxid-Ausbauprobe nur geringe Mengen an Totaloxidationsprodukten. Der Katalysator war folglich nur mit geringen Adsorbatmengen belegt. Der durch Reoxidation bestimmte Reduktionsgrad des Katalysators betrug weniger als 0,5 %.

¹ die Ausbauprobe wurde von Herrn Petzoldt zur Verfügung gestellt

Anmerkung zur Abschätzung des Reduktionsgrades

Entsprechend Gleichung 3-10:



nimmt die Molzahl der gasförmigen Stoffe bei der Oxidation eines wasserstoff- oder sauerstoffhaltigen Kohlenstoffdeposits und damit der Gesamtzellendruck zu. Da im Falle der Acrolein-Ausbauprobe der Reduktionsgrad nur über die Druckabnahme in der Zelle errechnet wurde, dürfte der tatsächliche Reduktionsgrad der Probe eher größer sein.

Im Gegensatz hierzu wurde bei der Methacrolein-Probe der Nettodruckanstieg durch die Totaloxidation der Adsorbate als zeitlich konstant angenommen (siehe Gleichung 3-11, letzten zwei Terme).

Gleichung 3-11

$$\Delta p_{\text{Zelle}} = \Delta p(\text{O}_2, \text{Katoxidation}) + \Delta p(\text{O}_2, \text{Adsorbatoxidation}) - \Delta p(\text{Totaloxidationsprodukte})$$

(die Abnahme des Drucks ist als positives Δp definiert)

Jedoch wurde nur festgestellt, daß die Entstehung der Totaloxidationsprodukte konstant ist. Es ist denkbar, daß zunächst die Adsorbate am Katalysator höher oxidiert werden, bevor sie letztendlich als Totaloxidationsprodukte freigesetzt werden. Dies würde bei der vorgenommenen Auswertung dazu führen, daß der tatsächliche Reduktionsgrad der Methacrolein-Probe eher geringer ist als hier bestimmt wurde.

Es ist deshalb davon auszugehen, daß der tatsächliche Unterschied im Reduktionsgrad der Acrolein und der Methacrolein-Probe eher größer ist als hier bestimmt. Die Aussage, daß der Reduktionsgrad der Acrolein-Probe im Vergleich zur Methacrolein-Probe deutlich größer ausfällt, ist deshalb auch ohne genaue Kenntnis der Adsorbatzusammensetzung und ohne quantitative Analyse aller Totaloxidationsprodukte zuverlässig.

Eine genauere Bestimmung des Reduktionsgrades wäre zunächst durch Katalysator-Reoxidation unter $^{18}\text{O}_2$ denkbar. Dann können, quantitative Analyse aller sauerstoff-

haltigen Oxidationsprodukte vorausgesetzt, die Sauerstoffmengen bestimmt werden, die für die Reoxidation des Katalysators und für die Adsorbat-Oxidation verbraucht werden, auch der Sauerstoffgehalt der Adsorbate wäre bestimmbar. Jedoch ist bekannt, daß der Sauerstoff aus dem Wasser, welches durch die Totaloxidation entsteht, schnell mit dem Katalysatorsauerstoff austauscht [Saleh-Alhamed 1995, Novakova 1972, Wragg 1973]. Somit ist eine genaue Bestimmung des Reduktionsgrades auch über eine $^{18}\text{O}_2$ -Reoxidation ausgeschlossen.

4 Diskussion

Die in dieser Arbeit aufgebaute Meßmethodik ermöglicht eine detaillierte Aufklärung der Ursachen, welche die stark unterschiedliche stationäre Aktivität der Substrate Acrolein und Methacrolein auf dem Mischoxid-Katalysator bedingen. Das stationäre Reaktionsverhalten der Aldehyde, welches sich aus dem Zusammenspiel von Adsorption, Umsetzung mit aktivem Sauerstoff und Reoxidation des Katalysators ergibt, konnte durch die isolierte Untersuchung dieser Einflußfaktoren mit der entwickelten Apparatur vertieft verstanden werden.

Durch eine vergleichende Charakterisierung der im V- und W-Gehalt sowie durch Cs- und P-Beimischung variierten Mischoxide hinsichtlich ihres Redox- und Sorptionsverhaltens ergaben sich die Rückschlüsse, daß ihre unterschiedliche Edukt- bzw. Säure-Aktivität einer verschiedenen Reoxidationsgeschwindigkeit der reduzierten Katalysatorbereiche zugerechnet werden muß.

Die aufgebaute Sorptions-/Reaktions-Apparatur ist in dieser Form einzigartig und ermöglichte Aussagen über die Vorgänge am Katalysator unter reaktionsnahen Bedingungen, die an diesem System in der Literatur nicht bekannt sind.

Für den Aussagegehalt der untersuchten Sorptions- und Reaktionseigenschaften ist wichtig, daß die Apparatur eine gezielte Einstellung des Katalysator-Reduktionsgrads und die gezielte Zudosierung von Stoffen wie z.B. Wasser ermöglicht, da diese Parameter die Ergebnisse entscheidend beeinflussen können. Weiterhin erfolgt eine Auswertung der in der Sorptionsapparatur erhaltenen Meßergebnisse immer unter enger Einbeziehung der stationären Messungen, da die in instationären Methoden beobachteten Abhängigkeiten aufgrund unterschiedlicher Katalysatorbelegung und unterschiedlichem Katalysator-Reduktionsgrad nicht a priori auf die stationäre Umsetzung übertragen werden können. Aus dem gleichen Grund können auch die absoluten Werte der in transienten Experimenten bestimmten Umsetzungsgeschwindigkeiten der Substrate bzw. die

gemessenen Reoxidationsgeschwindigkeiten der Katalysatoren nicht für eine Modellierung der stationären Umsetzung verwendet werden.

Im folgenden werden die wichtigsten Ergebnisse der Experimente diskutierend zusammengefaßt.

4.1 Unterschiede bei der Umsetzung von Acrolein und Methacrolein am Mischoxid

4.1.1 Edukt-Sorption

Eine direkte Ermittlung der Zentrenanzahl, an welchen das Edukt aktivieren, war über die Erfassung von Adsorptionsisothermen nicht möglich. Die Messung bei herabgesetzter Temperatur zwischen 393 K und 443 K, wegen der Unterdrückung der Oxidationsreaktion notwendig, führte höchstwahrscheinlich zu Oligomerbildung auf dem Katalysator. Es ist bekannt, daß die ungesättigten Edukte durch die Einwirkung von Wärme und in Gegenwart von Metallionen zu spontanen Polymerisationsreaktionen neigen [Ullmann 1985]. Eine Oligomerbildung kann durch Koordinationsreaktionen am Metall und durch radikalische und ionische Spezies, die durch Oberflächensauerstoff entstehen, ausgelöst werden [Moro-oka 1998]. Die Edukt-Isothermen sind deshalb nicht aussagekräftig. Dies muß auch für die von Tichy et al. durch chromatographische Methoden erfaßten Acrolein-Adsorptionsisothermen bei Temperaturen von ~ 360 K in Betracht gezogen werden [Tichy 1986].

Eine genaue Erfassung der Zentren, die die Substrataktivierung bewerkstelligen, ist auch bei weiter herabgesetzten Temperaturen ($T < 360$ K) ausgeschlossen. Die Oligomerbildung könnte, da eine vorausgehende Eduktaktivierung für diese Reaktion erforderlich ist, bei tiefer Temperatur verlangsamt werden. Unter diesen Bedingungen ist aber auch eine genaue Erfassung der Zentren, an denen eine aktivierende Adsorption für die selektive Umsetzung der Edukte erfolgt, unmöglich. Wahrscheinlich wird unter diesen

Bedingungen das Edukt an anderen Zentren des Katalysators physisorbiert [Andrushkevich 1997].

4.1.2 Größe und Aktivität der Edukt-Umsetzungsbereiche, Reduktion durch das Substrat

Es ist deshalb davon auszugehen, daß eine zuverlässige Bestimmung der Anzahl von Adsorptionszentren, an denen die Edukte aktiviert werden, nur durch in-situ-Meßverfahren wie z.B. die DRIFT-Spektroskopie erfolgen kann. Dennoch konnte durch mechanistische Studien bei $T = 503\text{ K}$, in denen die Oligomerbildung auf dem Katalysator vernachlässigbar war, eine Aussage bzgl. der Katalysatorbelegung mit adsorbiertem Edukt und Intermediaten getroffen werden. Bei der Acrolein-Umsetzung wird etwa die Hälfte einer Monolage mit Edukten und Intermediaten belegt. Im Fall des Methacroleins ergaben sich Hinweise, daß die Katalysatorbelegung mit Edukt und gebildeten Intermediaten nur wenige Prozente der Katalysatoroberfläche ausmacht. Obwohl eine direkte Bestimmung der Anzahl der Zentren, an denen eine aktivierende Adsorption erfolgt, nicht möglich war, kann aufgrund dieser Ergebnisse gefolgert werden, daß für die Umsetzung von Acrolein ein deutlich größerer Bereich des Katalysators zur Verfügung steht als im Falle des Methacroleins.

Eindeutige Aussagen konnten bezüglich der Sauerstoffaktivität des Katalysators gegenüber den Edukten erhalten werden. Die Messungen erfolgten hierbei unter Temperaturen, bei denen wahrscheinlich keine merkliche Sauerstoff-Diffusion aus tieferen Schichten des Katalysators stattfindet [Gai-Boyes 1992]. Deshalb kann eine Aussage bzgl. des für die Substratumsetzung an der Katalysatoroberfläche verfügbaren Sauerstoffs getroffen werden. Die Methacrolein-Umsetzung stoppt bereits nachdem sehr wenig Sauerstoff für die Edukt-Umsetzung am Katalysator entfernt wurde. Das Edukt Acrolein ist hingegen in der Lage, vielfach höhere Sauerstoffmengen am Katalysator zu aktivieren. Weitere Hinweise dafür ergaben sich durch die Bestimmung des Reduktionsgrads von Ausbauproben, an denen die Edukte stationär umgesetzt wurden. Die Verfügbarkeit einer größeren Katalysator-Sauerstoffmenge für die Umsetzung des

Edukts Acrolein muß eine höhere Reduktion des Katalysators im stationären Fall bewirken. Dies konnte durch die Bestimmung des Reduktionsgrads von stationär gefahrenen Katalysatoren bestätigt werden. Des weiteren wurde beobachtet, daß bei der Methacrolein-Umsetzung der Katalysator von einer beträchtlichen Menge an C-Depositen belegt ist. Dies ist ein zusätzlicher Hinweis für die mangelnde Bereitstellung von Katalysator-Sauerstoff bei der Umsetzung dieses Edukts. Das Methacrolein wird am Katalysator angelagert. Da eine oxidative Umsetzung aufgrund geringer Mengen an aktivem Sauerstoff nur bedingt möglich ist, werden die Reaktionswege, welche zur Bildung der C-Deposite führen, verstärkt beschränkt. Die Bildung der Deposite verursacht auch die in TG-Experimenten beobachtete starke Gewichtszunahme bei der Methacrolein-Umsetzung unter Ausschluß von Gasphasensauerstoff, die von Pastré fälschlicherweise einer starken Adsorption von Methacrolein zugeordnet wurde [Pastré 1997].

Der geringe Reduktionsgrad ist ein weiteres Indiz für die Umsetzung des Methacroleins an einer im Vergleich zum Acrolein viel geringen Anzahl an Aktivzentren (s.o.). Die stark unterschiedliche Umsetzung der Edukte kann nicht allein durch eine veränderte Sauerstoffaktivität bei unveränderter Anzahl der bei der Eduktumsetzung beteiligten Zentren verursacht werden. Dies wäre nicht mit der beobachteten großen Differenz im Reduktionsgrad der Katalysatoren vereinbar.

Die instationären Messungen zeigten aber auch, daß zusätzlich zur Anzahl auch die Aktivität der Zentren bei der Acrolein-Umsetzung gesteigert ist. Hier wurde beobachtet, daß bei weiterer Acrolein-Aufgabe am vorbelegten Katalysator die Adsorption nicht zunimmt, die Acrolein-Umsetzung aber unter hoher Geschwindigkeit erfolgt. Wenige Zentren müssen entsprechend eine hohe Aktivität aufweisen.

Der Unterschied in der Anzahl und der Aktivität der Sauerstoffzentren ist ein Indiz dafür, daß bei der Oxidation der Edukt-Adsorbate verschiedenartige Sauerstoffatome benutzt werden. Diese „eduktspezifische Aktivität“ verschiedener Sauerstoffatome am Katalysator wurde bereits bei der Oxidation von Propen und Buten an Bismuth-Molybdaten festgestellt und könnte anhand von ^{18}O -Markierungsexperimenten näher untersucht

werden [Ueda 1982, Anderson 1985, Glaeser 1985]. EXAFS-Messungen könnten Rückschlüsse auf die Umgebung der entfernten Sauerstoffatome geben.

Die bei der Methacrolein-Umsetzung geringere Selektivität kann ebenfalls anhand der geringen Katalysator-Reduktion erklärt werden. Böhling zeigte anhand von Pulsexperimenten, daß die Selektivität bzgl. Acrylsäure bei der Acrolein-Umsetzung mit steigendem Reduktionsgrad zunimmt [Böhling 1997]. Dies kann dadurch verstanden werden, daß der leicht gebundene, hochreaktive und damit unselektive Sauerstoff am oxidierten Katalysator erst entfernt werden muß, bevor die Reaktion unter hoher Selektivität erfolgen kann. Grasselli et al. argumentieren, daß ein höherer Katalysator-Reduktionsgrad eine Umordnung der Metalloktäeder bewirkt, wodurch sich die Metall-Sauerstoff-Bindungsstärke erhöht [Grasselli 1981]. Da bei der Methacrolein-Umsetzung die Sauerstoffaktivität gering ist und die Umsetzung nur am fast vollständig oxidierten Katalysator ablaufen kann, ist die Selektivität hier gering.

Die Geschwindigkeiten der Sauerstoffabgabe des Katalysators durch die Oxidation des Edukts und der Sauerstoffaufnahme durch Reoxidation der reduzierten Zentren müssen sich im stationären Zustand im Gleichgewicht befinden. Eine deutlich höhere Umsetzung wird deshalb bei verstärkter Reduktion des Katalysators bei der Acrolein-Umsetzung nur möglich, wenn die Reoxidationsgeschwindigkeit des Katalysators bei höherem Reduktionsgrad ebenfalls gesteigert wird. In der Tat zeigten instationäre Messungen, daß die Reoxidationsgeschwindigkeit des Katalysators mit zunehmendem Reduktionsgrad stark beschleunigt wird.

4.1.3 Vergleichende Adsorption der Säuren, Rückschlüsse auf die stationäre Säureoxidation

Die Säure-Adsorptionsisothermen konnten ohne eine Überlagerung durch Oligomerbildung unter reaktionsnahen Bedingungen erfaßt werden. Die Anzahl der Zentren, an denen Acrylsäure und Methacrylsäure am Katalysator adsorbieren, ist vergleichbar und beträgt unter der Annahme, daß die Adsorbate die zweifache Fläche von adsorbiertem N₂

einnehmen, in etwa 50 % der Katalysator-Oberfläche. Der Isothermenverlauf von Methacrylsäure und deren Langmuir-Auswertung weisen auf das Vorliegen eines energetisch einheitlichen Adsorptionszentrums hin, an dem diese Säure ein festes Adsorbat ausbildet. Die Acrylsäure hingegen scheint an energetisch unterschiedlichen Zentren zu adsorbieren, was zu einem starken Anstieg der Belegung bei kleinem Partialdruck und zu einem weiteren leichten Anstieg bis zu hohen Partialdrücken führt. Der Isothermenverlauf spiegelt die Abhängigkeit der stationären Umsetzung beider Säuren von deren Partialdruck wieder und liefert wertvolle Hinweise für die Erarbeitung eines kinetischen Modells. Im Falle der Methacrylsäure ist die Adsorption bei geringem Partialdruck abgeschlossen, die Säureumsetzung erfolgt deshalb bei geringen Methacrylsäure-Konzentrationen mit nullter Ordnung bzgl. der Säure. Eine Modellierung der Säureumsetzung gelingt unter der Annahme eines aktiven Zentrums [Petzoldt 1999]. Im Gegensatz hierzu ist eine befriedigende Modellerfassung der Acrylsäureumsetzung unter der Annahme eines Adsorptions-/Reaktionszentrums nur bedingt möglich [Stein 1997]. Die von Tichy et al. ermittelten Acrylsäure-Isothermen an Mo-V-Oxiden sind in ihrer adsorbierten Menge bei $p(\text{As}) = 6 \text{ kPa}$ und $T \sim 445 \text{ K}$ mit der hier bestimmten vergleichbar (Tichy: $n_{\text{ads}} = 2,8 \text{ } \mu\text{mol/m}^2$, hier: $n_{\text{ads}} = 2,4 \text{ } \mu\text{mol/m}^2$). Allerdings zeigen die von Tichy et al. ermittelten Isothermen einen wesentlich steileren Anstieg bei hohen Säuredrücken, die bestimmte freie Adsorptionseenthalpie ist hier positiv ($\Delta G_{\text{ads}} = +67 \text{ kJ/mol}$ im Vergleich zu den in dieser Arbeit bestimmten $\Delta G_{\text{ads}} = -25 \text{ kJ/mol}$ bzw. -17 kJ/mol , bezogen auf 1 bar). Ein positiver Wert für die freie Adsorptionseenthalpie und eine entsprechend kleine Gleichgewichtskonstante ist jedoch für eine Chemisorption äußerst fragwürdig. Vielmehr muß eine Verfälschung in der von Tichy et al. vorgenommenen chromatographischen Bestimmung der adsorbierten Menge durch einen systematischen Fehler diskutiert werden.

Die höhere stationäre Methacrylsäure-Umsetzungsgeschwindigkeit muß auf eine Adsorption dieser Säure an einem anderen Katalysatorbereich mit höherer Sauerstoffaktivität gegenüber dem Adsorbat zurückgeführt werden. Nur dies kann eine erhöhte Methacrylsäure-Umsetzung bei ähnlichen Adsorptionsmengen der Säuren bedingen. Für eine Adsorption der Säuren an verschiedenen Bereichen sprechen der unterschiedliche

Isothermenverlauf und die in stationären Messungen in Gegenwart und unter Ausschluß von Acrylsäure unveränderte Methacrylsäure-Abreaktion sowie eine unterschiedliche Abhängigkeit der Säure-Umsetzung vom Wasser-Partialdruck [Stein 1997, Petzoldt 1999]. Die erhöhte Sauerstoffaktivität der Bereiche, an denen die Methacrylsäure aktiviert wird, konnte durch transiente Umsetzungen der Säuren unter Ausschluß von Gasphasensauerstoff bei gleichem Reduktionsgrad des Katalysators direkt gezeigt werden. Sie ist deshalb auch nicht alleine auf den unterschiedlichen Gesamtreduktionsgrad des Katalysators bei der stationären Umsetzung der Stoffe zurückzuführen (s.o.). Die erhöhte Umsetzung muß vielmehr den Adsorptionsbereichen und der Adsorptionsgeometrie des Methacrylsäure-Adsorbats zugeordnet werden, für eine genauere Aufklärung ist die Kenntnis der ausgebildeten Adsorbate und deren Adsorptionszentren am Katalysator erforderlich. Diese konnten bisher aber unter Reaktionsbedingungen nicht eindeutig bestimmt werden [Krauß 1999].

4.2 Wesentliche Ergebnisse

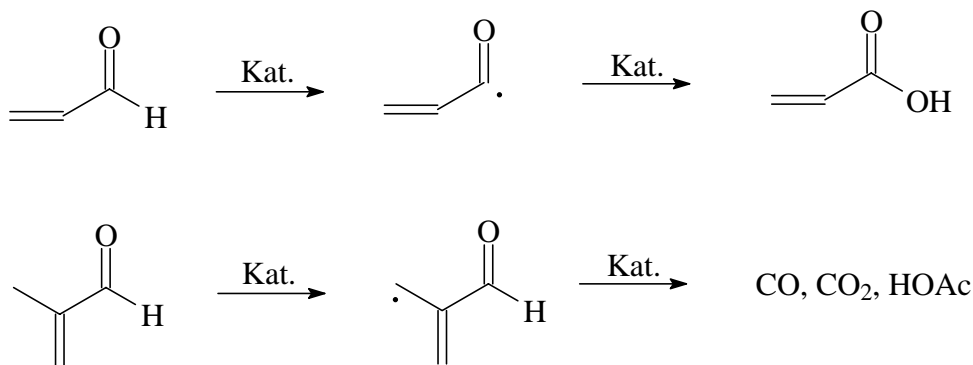
Die ermittelten Unterschiede bei der Umsetzung von Acrolein, Methacrolein und der korrespondierenden Säuren sind:

Katalysatorbereich, der bei der Umsetzung der Edukte/Produkte beteiligt ist	Acr >> Mac	As ~ Mas
Sauerstoff-Übertragung der entsprechenden Bereiche auf das Adsorbat	Acr >> Mac	As < Mas

Dies verursacht die im Vergleich zur Acrolein-Umsetzung geringe Aktivität und Selektivität der Methacrolein-Umsetzung am Mischoxid. Auswirkungen der geringen Sauerstoffaktivität gegenüber Methacrolein sind ein geringer Katalysator-Reduktionsgrad und eine verstärkte Bildung von C-Depositen am Kontakt bei der stationären Umsetzung des Edukts.

4.3 Mögliche Ursachen der unterschiedlichen Substrataktivität, Kenntnisstand des Reaktionsgeschehens

Letztendlich müssen die großen Unterschiede bei der Umsetzung der Substrate, die sich nur durch eine Methylgruppe unterscheiden, auf die Ausbildung verschiedenartiger Adsorbate zurückgeführt werden. Bei Acrolein und Crotonaldehyd ist aufgrund quantenmechanischer Berechnungen bekannt, daß das C₃-Edukt an Pt (111) bevorzugt über zwei C-Atome adsorbiert, während die beim Crotonaldehyd zusätzlich vorhandene Methylgruppe eine Anbindung über ein Kohlenstoff und ein Sauerstoffatom begünstigt [Delbecq 1995]. Des weiteren ist denkbar, daß die Edukte analog zum ersten Reaktionsschritt bei der Propen-Oxidation durch eine H-Abstraktion aktiviert werden [Burrington 1980]. Im Falle des Methacroleins dürfte eine H-Abstraktion bevorzugt in β -Stellung zur Carbonylgruppe erfolgen, da dadurch eine energetisch günstige Allylgruppe ausgebildet wird. Die Aktivierung dieser Gruppierung würde beim Methacrolein zur unselektiven Reaktion führen. Hingegen ist eine H-Abstraktion am Acrolein aufgrund energetischer Gesichtspunkte am Carbonyl-Kohlenstoffatom wahrscheinlich, eine selektive Oxidation kann dadurch stattfinden¹.



¹ Die hierbei gebildeten Acylradikale sind aus Oxidationsreaktionen von Aldehyden in flüssiger Phase bekannt [Wiberg 1962].

Genaue Aussagen bezüglich der Gründe, welche die unterschiedliche Reaktivität dieser Adsorbate wirklich verursachen, sind ohne Kenntnis der reaktiven Katalysatorbereiche und der Adsorbatgeometrien nicht möglich. Über die bei der Umsetzung ausgebildeten Adsorbate und Intermediate liegen jedoch zum heutigen Zeitpunkt keine gesicherten Erkenntnisse vor.

Von Andrushkevich et al. wurde ein detaillierter Reaktionsmechanismus bei der Acrolein-Oxidation am Mischoxid bereits publiziert. Dieser hält einer kritischen Beurteilung jedoch nicht Stand (vgl. Kapitel 1.3.3). Aufgrund einer hohen Acrylatbelegung, die aus IR-Spektren abgeleitet wurde, folgerten die Autoren, daß dieses Acrylat die bei der selektiven Umsetzung beteiligten Zentren besetzt und dessen Desorption geschwindigkeitsbestimmend ist. Stein und Tichy hingegen fanden Hinweise, daß die Desorption selbst nicht geschwindigkeitsbestimmend sein kann. In Anbetracht der in dieser Arbeit durchgeführten Adsorptionsmessungen muß diskutiert werden, ob das von Andrushkevich beobachtete Acrylat-Adsorbat fälschlicherweise dem Reaktionsgeschehen der Partialoxidation zugeordnet wurde, in Wirklichkeit aber einer Säure-Adsorption an den Bereichen des Katalysators zuzurechnen ist, an denen die Folgeoxidation stattfindet. Diese Bereiche bilden, wie gezeigt wurde, einen großen Anteil der Katalysatoroberfläche und besitzen relativ niedrige Aktivität, was eine spektroskopische Beobachtung des daran adsorbierten „Acrylats“ wahrscheinlich macht.

Krauß konnte nach Acrylsäure-Aufgabe auf einen vorreduzierten Katalysator die Säure-Adsorbate erstmals unter Reaktionstemperatur von 573 K mittels DRIFT-Spektroskopie beobachten [Krauß 1999]. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die Säure-Adsorption und Oxidation an anderen Katalysatorbereichen stattfindet als die selektive Oxidation des Aldehyds, werden bei dem Versuch die Zentren belegt, an denen die Folgeoxidation stattfindet. Die beobachteten Bandenlagen waren mit den von Andrushkevich angegebenen Werten des „Acrylats“ identisch. Es muß deshalb gefolgert werden, daß die beobachteten Acrylatspezies fälschlicherweise von Andrushkevich dem Reaktionsgeschehen der Acrolein-Oxidation zugeordnet wurden. Tatsächlich müssen sie aber bei der Folgeoxidation der Säure eine Rolle spielen.

Aufgrund der Komplexheit des Katalysatorsystems und der Fülle verschiedener Spezies auf dem Kontakt (Edukte, Intermediate, Produkte, C-Deposite) ist eine Aufklärung des Reaktionsgeschehens unter Reaktionsbedingungen in naher Zukunft eher unwahrscheinlich. Eine erfolgsversprechende Annäherung an die Aufklärung des Reaktionsgeschehens besteht darin, zunächst die bei der Umsetzung aktive Phase mittels in-situ Raman-Spektroskopie und unter Zuhilfenahme statistischer Methoden zu ermitteln [Dieterle 1998]. Anschließend könnten Adsorbate, nach gezielter Präparation der aktiven Phase, ebenfalls mit spektroskopischen Mitteln in-situ charakterisiert werden.

4.4 Gezielte Katalysator-Modifikation zur Verbesserung der Selektivität bei der Methacrolein-Umsetzung

Von einer Modifizierung des bei der technischen Umsetzung verwendeten HPA-Kontakts wurde in dieser Arbeit abgesehen. Neben der Problematik seiner geringen Langzeitstabilität zeigten transiente Untersuchungen, daß der Katalysator eine im Vergleich zum Mischoxid geringere Sauerstoffaktivität besitzt. Dies wurde anhand der niedrigen Reoxidationsgeschwindigkeit, der irreversiblen Desaktivierung ab geringem Reduktionsgrad und der vernachlässigbaren Reduktion des stationär gefahrenen Katalysators ersichtlich, die ebenfalls anhand ESR-Messungen festgestellt wurde [Konishi 1982]. Aufgrund der geringen Sauerstoffaktivität kann gefolgert werden, daß HPA-Katalysatoren generell nicht in der Lage sind die hohen Edukt-Aktivitäten, die an Mischoxiden z.B. bei der Acrolein-Umsetzung beobachtet werden, zu erreichen.

Eine gezielte Veränderung des Katalysators wurde deshalb auf Basis des Mischoxids durchgeführt. Entsprechend der gewonnenen Erkenntnisse war das Ziel, die Sauerstoffaktivität dieses Katalysators für die Methacrolein-Umsetzung zu steigern. Der V- und der W-Gehalt wurde hierzu variiert. Da sich die Elektronegativität des Sauerstoff in den entsprechenden Metalloxiden und die Stabilität der Metall-Oxidationsstufen

unterscheiden, sollte dies einen Einfluß auf die Sauerstoffaktivität des Katalysators haben [Moro-oka 1998].

Während die Variation des W-Gehalts zu einer im Vergleich zur Matrixphase geringeren stationären Aktivität führte, konnte diese durch höheren V-Gehalt des Katalysators gesteigert werden. Der bei der stationären Umsetzung beobachtete Trend bzgl. der Aktivität der Katalysatoren stimmt mit dem Gang in ihrer Reoxidationsgeschwindigkeit überein. Es kann deshalb davon ausgegangen werden, daß die Reoxidationseigenschaften die Sauerstoffaktivität des Katalysators und damit deren stationäre Aktivität bei der Edukt-Umsetzung entscheidend bestimmen (mögliche Ursache der erhöhten Reoxidationsgeschwindigkeit durch die Erhöhung des V-Gehalts siehe Kapitel 3.5.2.1).

Die Selektivität der Umsetzung konnte bei erhöhtem V-Gehalt trotz erhöhter Edukt-Umsetzung nicht gesteigert werden, da die Folgeoxidation ebenfalls zunimmt [Petzoldt 1999]. Eine gezielte Beeinflussung der Aktivität des „selektiven Katalysatorbereichs“ war durch V- und W-Variation nicht möglich.

Jedoch konnte die Selektivität durch eine gezielte Beeinflussung des „unselektiven Bereichs“ erhöht werden. Eine Beimischung von Cs und P zur Matrixphase bewirkte eine stark herabgesetzte Folgeoxidation bei nahezu unveränderter Methacrolein-Umsetzung. Sorptions- und Reoxidationsexperimente deuten darauf hin, daß die verminderte Aktivität der unselektiven Zentren beim Cs,P-Katalysator ihrer verlangsamten Reoxidation zuzuordnen ist, während sich ihre Anzahl durch die Beimischung scheinbar nicht verändert.

Aufgrund der erhöhten Selektivität bestand besonderes Interesse, die Veränderung des Katalysators durch die Cs,P-Beimischung näher zu charakterisieren. Eine hohe Acrolein-Umsetzungsgeschwindigkeit wies darauf hin, daß die Phasenzusammensetzung dieses Katalysators größtenteils identisch zur Matrixphase sein muß. DRIFT- und XRD-Messungen am Katalysator zeigten jedoch zusätzlich Signale, die typisch für Heteropolysäuren sind [Krauß 1999, Hibst, mündliche Mitteilung]. Es muß aufgrund der herabgesetzten Säureoxidation des Kontakts angenommen werden, daß die Heteropolysäure

bevorzugt an den bei der Säureoxidation aktiven Bereichen gebildet wurde und diese Bereiche dadurch maskiert sind. Über eine gezielte Maskierung von Totaloxidationszentren an Mischoxiden berichten auch Zanthoff et al.. Hier wurde die Selektivität bei der Propanoxidation durch Silylierung azider Zentren deutlich gesteigert [Zanthoff 1997].

In weiterführenden Untersuchungen ist eine Aufklärung der Stöchiometrie der an den Säurezentren entstandenen HPA und der Trägerwirkung dieser Bereiche bei der HPA-Bildung von besonderem Interesse. Aussagen hierzu könnten XRD-Untersuchungen mit hoher Ortsauflösung und DRIFT-Messungen liefern. Die selektive Maskierung könnte sich hier als wertvoller Ansatzpunkt für die Charakterisierung der bei der Säure-Oxidation aktiven Zentren erweisen.

Für eine dauerhafte Selektivitätsverbesserung der Methacrolein-Umsetzung durch den Cs,P-Katalysators ist die Stabilität der Maskierung durch die gebildete HPA von entscheidender Bedeutung. Von auf stöchiometrischen HPA-Salzen geträgerten Heteropolysäuren ist bekannt, daß diese eine erhöhte thermische Stabilität besitzen [Bruckman 1989]. Genaue Aussagen bzgl. der Langzeitstabilität der maskierenden HPA können letztendlich nur durch Standzeitversuche gewonnen werden. Ein industrieller Einsatz dieser Cs,P-Mischoxide könnte bei weiterer Optimierung und hoher Standzeit durchaus ökonomisch interessant werden.

4.5 Mechanistische Untersuchungen bezüglich des Reoxidationsmechanismus, Einfluß von Wasser

Als für die stationäre Umsetzung der Edukte wichtigstes Ergebnis bleibt festzuhalten, daß die Reoxidationsgeschwindigkeit des Mischoxid-Katalysators überproportional mit dem Reduktionsgrad ansteigt. Der geringere Reduktionsgrad des Katalysators bei der Methacrolein-Umsetzung (vgl. Kapitel 3.5.4.1) bedingt nicht nur eine geringere Anzahl an reoxidierbaren Zentren, sondern eine zusätzliche Herabsetzung ihrer Reoxidationsaktivität. Dies wurde anhand der ermittelten Aktivierungsenergien bei verschiedenem R deutlich. Ein Erklärungsansatz dafür könnte sein, daß in Abhängigkeit vom Reduktions-

grad verschiedenartige reduzierte Zentren entstehen (Punktdefekte, Scherebenen), die sich in ihrer Reoxidationsaktivität stark unterscheiden.

Dies kann erklären, warum die Methacrolein-Umsetzung um ein Vielfaches kleiner ist als die Acrolein-Umsetzung und darüberhinaus die Reoxidation des Katalysators schon ab kleinem Methacrolein zu Sauerstoff-Verhältnis geschwindigkeitsbestimmend ist.

Des weiteren wurde festgestellt, daß in Gegenwart von Wasser die Reoxidation des Katalysators deutlich beschleunigt wird. Der Sauerstoff des Wassers tauscht also nicht nur mit dem Katalysator-Sauerstoff aus, wie in Markierungsexperimenten nachgewiesen wurde [Novakova 1972, 1976, Wragg 1973, Saleh-Alhamed 1998]. Vielmehr wirken die bei der Wasser-Adsorption ausgebildeten Hydroxylgruppen auch katalytisch auf den Sauerstoffeinbau. Eine Hypothese, die sowohl den Sauerstoffaustausch als auch die katalytische Wirkung von Wasser erklärt, wurde von Levy postuliert [Levy 1982].

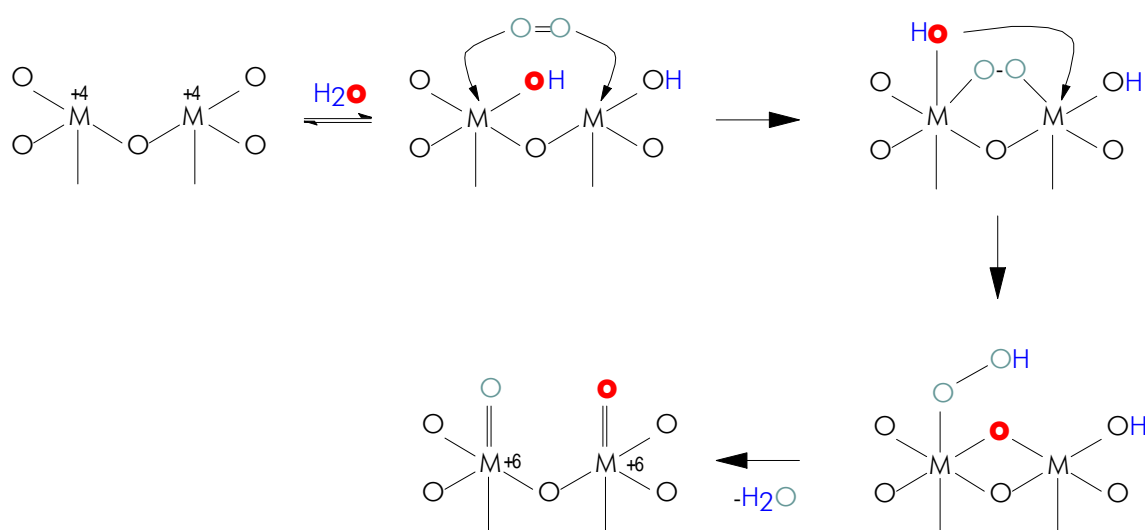


Abbildung 4-1: Katalytische Wirkung von Wasser auf den Sauerstoff-Einbau

Die katalytische Wirkung beruht hierbei auf der Ausbildung einer Sauerstoffbrücke durch die Hydroxylgruppe, die eine Umwandlung des zweikernigen Peroxokomplexes in einen einkernigen Hydroperoxidkomplex bewirkt [Weimer 1997]. Anschließend kann das Wasser leicht abgespalten werden. Diese Freisetzung von adsorbiertem Wasser nach erfolgter Reoxidation des Katalysators wurde im instationären Experiment direkt beobachtet und wird auch anhand der Abhängigkeit der Wasser-Adsorptionsisothermen

vom Reduktionsgrad ersichtlich. Die oben gezeigte Hypothese wird durch spektroskopische Experimente an Mischoxidkatalysatoren gestützt, in denen deutliche Hinweise für die Existenz der Hydroperoxidspezies an der Oberfläche gefunden wurden [Novakova 1976].

Eine durch Wasser beschleunigte Reoxidation konnte somit direkt nachgewiesen werden. Die dadurch erhöhte Sauerstoffaktivität des Katalysators bewirkt, wenn diese geschwindigkeitsbestimmend ist, eine erhöhte Edukt-Umsetzung. Es kann jedoch nicht gefolgert werden, daß die erhöhte Edukt-Umsetzung alleine auf einer durch Wasser beschleunigten Reoxidation beruht. Die von mehreren Autoren bei der stationären Umsetzung beobachteten langen Übergangszeiten, die nach Wasserzudosierung bis zum Erreichen einer stationären Aktivität beobachtet werden, deuten auf einen restrukturierenden Einfluß des Wassers am Katalysator hin. Hier kann die Ausbildung einer hydroxidischen Phase durch Wasser-Einlagerung in das Mischoxid diskutiert werden [Glemser 1966]. Hinweise dafür fanden sich auch bei der Erfassung der Wasser-Adsorptionsisothermen. Nach einer schnellen Oberflächenadsorption nahm die Menge an aufgenommenem Wasser weiterhin bis zu einem Zeitraum von 30 Minuten leicht zu.

Auch muß ein möglicher langsamer Abbrand von C-Depositen unter Freisetzung von Aktivzentren diskutiert werden, der durch die unter Wasser erhöhte Sauerstoffaktivität des Katalysators erfolgt. Bei der Reoxidation der Ausbauproben zeigte sich, daß dieser Abbrand einen Zeitraum von mehreren Stunden in Anspruch nehmen kann.

Die mechanistischen Versuche zeigten, daß zur Beschreibung der Reoxidationskinetik des Katalysators der Reduktionsgrad, der Sauerstoffpartialdruck und das Vorliegen von reduzierten Zentren verschiedener Reoxidationsaktivität berücksichtigt werden muß. Eine komplette Beschreibung der Reoxidationskinetik war aufgrund der gegenseitigen, komplexen Abhängigkeit der Einflußfaktoren nicht möglich. Dies ist verständlich, wenn berücksichtigt wird, daß unterschiedlichste reduzierte Zentren im Katalysator vorliegen, die zu einem komplexen Reoxidationsgeschehen führen (Reoxidation von reduzierten Zentren im Bulk und an der Oberfläche, diffusive Vorgänge, Reoxidation von Punkt-

defekten und ausgedehnten Scherebenen sowie Reoxidation chemisch unterschiedlicher Zentren).

Dennoch konnte bei höherem Reduktionsgrad eine lineare Abhängigkeit vom Reduktionsgrad und eine Ordnung von $\frac{1}{2}$ bezüglich Sauerstoff festgestellt werden. Diese Sauerstoffordnung erlaubt ebenfalls die Modellierung der stationären Aldehyd-Umsetzung und zeigt, daß nicht die dissoziative Adsorption an einem reduzierten Zentrum, sondern die anschließende Reoxidation eines zweiten Zentrums, eventuell nach diffusivem Transport des Sauerstoffs über größere Katalysatorbereiche, geschwindigkeitsbestimmend ist (vgl. Kapitel 3.5.3.2). Die Ordnung kann somit als indirekter Hinweis verstanden werden, daß sich die örtliche Lage der durch die Substratoxidation reduzierten Bereiche und der Zentren, an denen der Sauerstoff für den Einbau aktiviert wird, unterscheidet. Dies wird von mehreren Autoren als Voraussetzung für eine hohe Aktivität und Selektivität bei der Partialoxidation postuliert [Glaeser 1985, Bielanski 1991, Delmon 1989].

Bei geringerem Reduktionsgrad nahm die Sauerstoffordnung auf 1 zu, die Abhängigkeit bezüglich R beträgt > 2 . Die in der Literatur bestehenden Diskrepanzen in den bestimmten Sauerstoffordnungen [Coulson 1992, Matsuura 1971, 1972, Brazdil 1980] können aufgrund der hier bestimmten Ergebnisse wahrscheinlich auf verschiedene Reduktionsgrade bzw. unterschiedliche Vorbehandlung der Katalysatoren zurückgeführt werden.

Ebenfalls können die von Weimer beobachteten, im Vergleich zu dieser Arbeit sehr hohen Sauerstoffordnungen von > 4 und die sehr langsame Reoxidation bei Reduktionsgraden von $R \sim 3 \%$ erklärt werden. Der Autor ging hierbei von sehr hohen Anfangsreduktionsgraden aus, wodurch der Katalysator beim Erreichen des Reduktionsgrads von $R \sim 3 \%$ bereits mehreren Oxidationsschritten unterzogen war. Die verbleibenden reduzierten Bereiche befinden sich deshalb vermutlich unter einer bereits reoxidierten Randschicht, die Reoxidation wird durch die langsame Diffusion des Sauerstoffs durch diese Schicht bestimmt. Die hohe Sauerstoffordnung deutet darauf hin, daß für die Reoxidation hoch oxidierte Spezies an der Oberfläche erzeugt werden müssen, die vermutlich unter Scherung von größeren Bereichen eine Oxidation der tieferliegenden Zentren erst ermöglichen. ^{18}O -Experimente zeigten, daß ein Großteil des bei der Aldehyd-Oxidation

verwendeten Sauerstoffs aus oberflächennahen Bereichen stammt [Fehlings 1999]. Der Katalyseprozeß erfolgt also nicht über einen Umweg, bei dem der Sauerstoff erst in tieferen Schichten des Katalysators eingebaut wird, um nach anschließender Diffusion das Substrat an der Oberfläche zu oxidieren. Die von Weimer vorgenommene Bestimmung der Sauerstoffordnung bei der sehr langsamen Reoxidation tieferliegender Schichten ist deshalb für die stationäre Umsetzung nicht relevant.

5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Apparatur entwickelt, die eine Charakterisierung des Sorptions- und des transienten Umsetzungsverhaltens ungesättigter Aldehyde bei der heterogen katalysierten Partialoxidation unter reaktionsnahen Bedingungen erlaubt.

Ziel war es die Ursachen zu erforschen, die zu einer stark unterschiedlichen Aktivität und Selektivität bei der Partialoxidation von Acrolein und Methacrolein an Mo-V-W-Oxiden führen.

Die Umsetzungsgeschwindigkeit dieser Aldehyde wird hauptsächlich durch die Größe der bei der Umsetzung aktiven Katalysatorbereiche sowie der Sauerstoffaktivität des Katalysators gegenüber den zu oxidierenden Adsorbaten bedingt. Weiterhin muß auch die Regeneration der reduzierten Katalysatorzentren durch Reoxidation mit Gasphasensauerstoff berücksichtigt werden.

Aussagen bezüglich dieser Einflußfaktoren konnten durch Sorptionsexperimente, transiente Umsetzungsexperimente unter Ausschluß von Gasphasensauerstoff und durch die Untersuchung der Reoxidation des Katalysators in der Apparatur getroffen werden. Diese Versuchsmethodik konnte dadurch zum Verständnis für das unterschiedliche Reaktionsverhalten der Aldehyde wesentlich beitragen.

Die Messungen zeigten, daß bei der Methacrolein- im Vergleich zur Acrolein-Umsetzung die Größe des aktiven Katalysatorbereichs sowie dessen Sauerstoffaktivität stark vermindert ist. Methacrolein kann nur von einem geringen Anteil des insgesamt vorhandenen Katalysatorsauerstoffs oxidiert werden, der Katalysator verbleibt in einem hoch oxidierten Zustand. Weitere Experimente zeigten, daß am nur schwach reduzierten Katalysator die Aktivierungsenergie der Reoxidation deutlich höher ist als an einem stärker reduzierten Kontakt, auch ist die Reoxidationsgeschwindigkeit überproportional abhängig vom Reduktionsgrad.

Dies macht folgende Hypothese wahrscheinlich: für die Oxidation des Methacrolein-Adsorbats muß eine hohe Energiebarriere überwunden werden. Nur eine am Katalysator in geringer Konzentration vorhandene, stark oxidationsaktive Sauerstoffspezies ist dazu imstande. Aufgrund der hohen energetischen Lage dieses Sauerstoffs bedarf die Regeneration dieser Spezies ebenfalls der Überwindung einer hohen Energiebarriere. Die Reoxidation ist entsprechend langsam und erfordert einen hohen Sauerstoffpartialdruck. Dies erklärt auch, weshalb die Reoxidationsgeschwindigkeit schon bei kleinen Methacrolein- zu Sauerstoff-Konzentrationen die stationäre Umsetzungsgeschwindigkeit dieses Edukts limitiert.

Mit diesem Wissen galt es nun, die Sauerstoffaktivität des Katalysators durch gezielte Veränderung der Redoxeigenschaften zu erhöhen.

Hierzu wurde vom Projektpartner BASF der W- und der V-Gehalt des Katalysators variiert. Während die W-Variation im Vergleich zum ursprünglichen Mischoxid nur zu einer verminderten stationären Methacrolein-Umsetzungsgeschwindigkeit führte, konnte diese bei erhöhtem V-Gehalt deutlich gesteigert werden.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente zeigten, daß der Trend in den Reoxidationsgeschwindigkeiten der verschiedenen Katalysatoren mit ihrer stationären Methacrolein-Umsetzungsgeschwindigkeit korreliert. Dies bestätigt, daß die Reoxidationsgeschwindigkeit der reduzierten Katalysatorbereiche für die stationäre Umsetzungsgeschwindigkeit des Methacroleins entscheidend ist. Die bei großem V-Gehalt erhöhte Methacrolein-Umsetzung wird also durch eine hier gesteigerte Reoxidationsgeschwindigkeit verursacht. Die Selektivität der Reaktion konnte bei hohem V-Gehalt jedoch nicht verbessert werden, da die Totaloxidation der Säure an diesem Katalysator ebenfalls verstärkt erfolgte. Eine gezielte Beeinflussung des bei der Aldehyd-Umsetzung aktiven Katalysatorbereichs war durch die W- und V-Variation also nicht möglich.

Ein anderer Ansatz zur Erhöhung der Selektivität lag in der Herabsetzung der Methacrylsäure-Oxidationsgeschwindigkeit. Die Beimischung von Cs und P führte zur selektiven Zurückdrängung der Folgeoxidation, eine deutliche Steigerung der Selektivität von 55 % auf > 70 % wurde dadurch erreicht. Die herabgesetzte Aktivität der Bereiche, an denen die Säure oxidiert wird, konnte in dieser Arbeit einer verlangsamten Reoxidation der reduzierten Zentren zugerechnet werden. Höchstwahrscheinlich bildet sich durch die Beimischung verstärkt an diesen Bereichen eine Heteropolysäure aus.

Über die oben genannten Aussagen hinaus wurden in dieser Arbeit weitere Ergebnisse erzielt, die zum Verständnis der stationären Aldehydumsetzung an den Mischoxiden beitragen.

Mechanistische Studien zeigten, daß Wasser an den reduzierten Zentren adsorbiert und katalytisch auf die Reoxidation des Kontakts wirkt. Dies bedingt wahrscheinlich hauptsächlich die bei Wasser-Zusatz stark erhöhte stationäre Aldehydumsetzung.

Die Abhängigkeiten in der stationären Umsetzung der Säuren von ihrem Partialdruck konnten durch Sorptionsmessungen direkt ihrem Adsorptionsverhalten zugeordnet werden. Die Langmuir-Auswertung der Isothermen liefert hierbei wertvolle Anhaltspunkte für die kinetische Modellierung.

Kinetische Untersuchungen der Reoxidation des Katalysators zeigen, daß die ablaufenden Vorgänge komplex sind und die Reoxidationskinetik nicht, wie von verschiedenen Autoren in der Literatur vorgenommen, mit einer allgemein gültigen Gleichung beschrieben werden kann. Die Diskrepanzen in den in der Literatur bestimmten Sauerstoffordnungen der Reoxidation liegen deshalb höchstwahrscheinlich in der Versuchsauswertung nach dieser nicht allgemein gültigen Gleichung begründet.